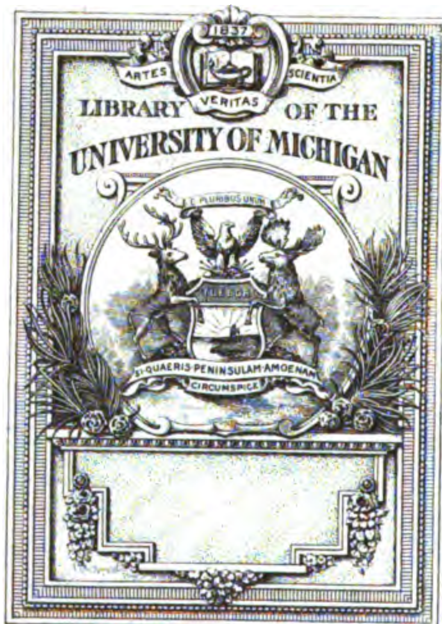

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1862.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1863.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

Th. Engelbach, W. Hallwachs, A. Knop

herausgegeben von

Hermann Kopp und Heinrich Will.

Für 1862.

Die Redaction besorgt von Friedrich Dehn.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1863.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften hat Prof. Kopp, aufser der Zusammenstellung der Litteratur für das Ganze, den Bericht bezüglich der allgemeinen und physikalischen Chemie und des Allgemeinen über organische Chemie bearbeitet; Prof. Will den Bericht über organische Chemie; Prof. Engelbach den Bericht über analytische und technische Chemie; Dr. Hallwachs den Bericht über unorganische Chemie; Prof. Knop den Bericht über Mineralogie und chemische Geologie. Hr. Fr. Dehn besorgte die Redaction des Ganzen.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Den in diesem Jahresberichte gebrauchten Formeln liegen folgende Zeichen und Gewichte zu Grund :

Aluminium	Al=13,7	Kalium	K=39,1	Selen	Se=39,7
Antimon	Sb=122	Kobalt	Co=29,4	Silber	Ag=108
Arsen	As=75	Kohlenstoff	C=6	Silicium	Si=14 [3]
Baryum	Ba=68,5	Kupfer	Cu=31,7		Si=21 [4]
Beryllium	Be=4,7 [1]	Lanthan	La=46,4	Stickstoff	N=14
	Be=7,0 [2]	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=43,8
Blei	Pb=103,5	Magnesium	Mg=12	Tantal	Ta=68,8 [5]
Bor	B=10,9	Mangan	Mn=27,5	Tellur	Te=64
Brom	Br=80	Molybdän	Mo=48	Terbium	Tb
Cadmium	Cd=56	Natrium	Na=23	Thallium	Tl = 204
Cäsium	Cs=133	Nickel	Ni=29,4	Thorium	Th=59,6 [6]
Calcium	Ca=20	Niobium	Nb=48,8	Titan	Ti=25
Cerium	Ce=46	Norium	No	Uran	U=60
Chlor	Cl=35,5	Osmium	Os=99,6	Vanadium	V=68,6
Chrom	Cr=26,1	Palladium	Pd=53,3	Wasserstoff	H=1
Dianium	Di	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=210
Didym	D=47,5	Platin	Pt=98,7	Wolfram	W=92
Eisen	Fe=28	Quecksilber	Hg=100	Yttrium	Y
Erbium	E	Rhodium	Rh=52,2	Zink	Zn=32,6
Fluor	Fl=19	Rubidium	Rb=85,4	Zinn	Sn=59
Gold	Au=197	Ruthenium	Ru=52,2	Zirkonium	Zr=22,4 [7]
Jod	J=127	Sauerstoff	O=8		Zr=33,6 [8]
Iridium	Ir=99	Schwefel	S=16		Zr=44,8 [9]

[1]) Wenn Beryllerde = BeO. — [2]) Wenn Beryllerde = Be_2O_3. — [3]) Wenn Kieselsäure = SiO_2. — [4]) Wenn Kieselsäure = SiO_3. — [5]) Wenn Tantalsäure = TaO_2. — [6]) Wenn Thorerde = ThO. — [7]) Wenn Zirkonerde = ZrO. — [8]) Wenn Zirkonerde = Zr_2O_3. — [9]) Wenn Zirkonerde = ZrO_2.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.
Ann. ch. phys.	„	Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault, Regnault et Senarmont. — Paris.
Ann. min.	„	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. Pharm.	„	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Bley. — Hannover.
Berl. Acad. Ber.	„	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. géol.	„	Bulletin de la société géologique de France. — Paris.
Chem. Centr.	„	Chemisches Centralblatt, redigirt von Arendt. — Leipzig.
Chem. News	„	Chemical News, edited by Crookes. — London.
Chem. Soc. J.	„	The Journal of the Chemical Society of London. — London.
Cimento	„	Il nuovo Cimento, compilato da Matteucci e Piria. — Torino e Pisa.
Compt. rend.	„	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	„	Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Stuttgart.
Jahrb. Min.	„	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeben von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.
Instit.	„	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
J. pharm.	„	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Henry, Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Buignet, Gobley, Soubeiran et Poggiale. — Paris.
J. pr. Chem.	„	Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann u. Werther. — Leipzig.
Lond. R. Soc. Proc.	„	Proceedings of the Royal Society of London.
Nachr. d. Univ. u. d. k. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen	bedeutet :	Nachrichten von der Georg-Augusts Universität und der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.
N. Arch. ph. nat.	bedeutet	Archives des sciences physiques et naturelles; nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie, redigirt von Vorwerk. — Heidelberg.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Pétersbourg.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Brewster, Kane, Francis and Tyndall. — London.

Phil. Trans. „ Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — London.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von Poggendorff. — Leipzig.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Rép. chim. appliquée „ Répertoire de chimie appliquée, rédigé par Barreswil. — Paris.

Rép. chim. pure „ Bulletin de la société chimique de Paris comprenant outre le compte rendu des travaux de la Sociéte l'analyse des Mémoires de chimie pure par Bouis, Friedel, le Blanc et Wurtz.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland, herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg.

Scheik. Onderz. „ Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, uitgegeven door G. J. Mulder. — Rotterdam.

Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. bedeutet : Schmidt's Jahrbücher der gesammten Medicin, redigirt von Richter u. Winter. — Leipzig.

Sill. Am. J. bedeutet : The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newnaven.

Verhandl. des naturhistorisch-med. Vereins zu Heidelberg bedeutet : Verhandlungen des naturhistorisch-medicinischen Vereins zu Heidelberg.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet : Vierteljahrsschr. für practische Pharmacie, herausgegeben von Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie, herausgegeben von Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitschr. Chem. Pharm. bedeutet : Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, herausgegeben von Erlenmeyer. — Heidelberg.

Zeitschr. f. d. ges. Naturw. bedeutet : Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften, redigirt von Giebel u. Heintz. — Berlin.



Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

In einer Mittheilung über Umbildung der Krystalle beschreibt W. Sauber (1) namentlich die Veränderung in der Form, welche ein Krystall von Ammoniakalaun bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure, die immer concentrirter genommen wird, erleidet, und bespricht Er die daraus bezüglich der Structur des Krystalls zu ziehenden Folgerungen.

Zenger (2) hat mikroscopische Messungen der Krystallgestalten einiger Metalle ausgeführt. Statt des bisher meistens angewendeten Verfahrens (3), an mikroscopischen Krystallen ebene Winkel zu messen und daraus die Kantenwinkel abzuleiten, versuchte Er, die letzteren Winkel abzuleiten aus der mikrometrischen Messung der Länge von Krystallkanten; die Kantenwinkel eines Rhomboëders R z. B. aus der Messung der Seiten des gleichschenkeligen Dreiecks, als welches die Flächen von — 2 R an dem Hauptrhomboëder auftreten. Er leitete auf diese Art ab im Mittel mehrerer Messungen den Endkantenwinkel des Hauptrhomboëders für Tellur = 86°50′, für Arsen = 85°36′, für Wismuth = 87°43′, für Antimon = 87°5′, für Zink

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 78. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abtheil.) XLIV, 297; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 85; Rép. chim. pure V, 96. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 27 f.

Krystallkunde.

= 82°39′, für Osmium-Iridium = 84°28′, in naher Uebereinstimmung mit den für diese Substanzen in sichrerer Weise erhaltenen Messungsresultaten. Aber auch für mehrere Metalle, welche bisher als dem regulären System angehörig betrachtet wurden, fand Zenger an der anscheinenden Combination des Hexaëders mit dem Octaëder die als letzteres gedeuteten dreieckigen Flächen nicht gleichseitig sondern gleichschenkelig, und Er betrachtet darnach auch das Kupfer (mit dem Endkantenwinkel 83°23′ oder wahrscheinlicher 83°56′) und das Gold (mit dem Endkantenwinkel 87°59′ bis 88°10′, nach Messungen an verschiedenen Krystallen) als in Rhomboëdern krystallisirend.

Von stauroscopischen Messungen, welche Sauber (1) angestellt hat, heben wir hier die Resultate hervor, welche für die Beurtheilung der Krystallform einzelner Substanzen erheblich sind. Wie Kobell spricht sich auch Sauber auf Grund solcher Messungen bezüglich der Krystallform des Ferridcyankaliums dahin aus, dafs dieselbe nicht dem monoklinometrischen sondern dem rhombischen Systeme zugehöre (2). Die Krystallform des hippurs. Kalks findet Er nicht rhombisch (3) sondern monoklinometrisch. Er bestätigte endlich noch Kobell's Angabe, dafs Eisenvitriolkrystalle bei monoklinometrischer Form sich stauroscopisch wie triklinometrische Krystalle verhalten; Er untersuchte auch verschiedene monoklinometrisch krystallisirte Mischungen von Eisen- und Kupfervitriol, und fand das stauroscopische Verhalten derselben zum Theil wie bei dem Eisenvitriol, zum Theil der monoklinometrischen Krystallform entsprechend, ohne dafs eine bestimmte Abhängigkeit, ob das eine oder das andere eintritt, von der Zusammensetzung aus Seinen Angaben zu entnehmen wäre.

Gaudin hat weitere Beiträge zur Molecular-Morphogenie, wie die Krystallform von Verbindungen aus der Zahl

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 83. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 359; f. 1859, 276. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 411.

und der Art der zur Verbindung zusammentretenden Atome abzuleiten sei, veröffentlicht (1). Er bespricht zur Erläuterung seiner Ansichten in einer Mittheilung (2) die Molecular-Morphogenie des Kali- und des Ammoniakalauns, in einer zweiten (3) die der Thonerde, des wasserhaltigen Chlorcalciums, des Phenakits und des Smaragds. Krystallkunde.

H. J. Brooke (4) hatte namentlich für quadratisch- und für hexagonal-krystallisirende Substanzen zu zeigen gesucht, dass sich allen demselben System zugehörigen Substanzen Grundformen beilegen lassen, welche einander sehr nahe kommen. Als einen Beitrag zu der Lehre von dieser Uebereinstimmung der Form auch bei chemisch unähnlichen Substanzen, der Lehre vom geometrischen Isomorphismus der Krystalle, hat W. Mitchell (5) Betrachtungen darüber veröffentlicht, dafs sich alle Formen des quadratischen, des hexagonalen und des rhombischen Systems betrachten lassen als hervorgegangen aus der Ausbildung einzelner Flächen (als hemiëdrische, tetartoëdrische u. s. w. Ausbildungen) von Formen des regulären Systems. Etwas complicirte Axencoëfficienten sind natürlich bei solchen Ableitungen unvermeidlich.

Phipson (6) wiederholte den Vorschlag, das specif. Gewicht fester Substanzen zu bestimmen durch Ermittelung ihres Gewichtes nach Grammen und ihres Volums nach Cubikcentimetern in der Art, dafs für eine in CC. getheilte, etwas Wasser enthaltende Glasröhre bestimmt wird, Bestimmung des spec. Gew. fester Körper.

(1) Ueber frühere Mittheilungen Gaudin's vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 29; f. 1851, 21; f. 1852, 18; f. 1857, 4; f. 1858, 8. — (2) Instit. 1862, 183. — (3) Compt. rend. LV, 692; Instit. 1862, 358. — (4) Jahresber. f. 1857, 7. — (5) Lond. R. Soc. Proc. XII, 190. — (6) Chem. News V, 246; Dingl. pol. J. CLXVI, 79; Zeitschr. anal. Chem. I, 452. Vgl. Jahresber. f. 1858, 5.

Bestimmung des spec. Gew. fester Körper.

um wieviel sich der Stand des Wassers durch Einbringen der festen Substanz in dasselbe erhöht.

Ueber das schon früher in Anwendung gebrachte Verfahren zur Ermittelung des specif. Gewichtes fester Körper: eine Flüssigkeit herzustellen, in welcher der fragliche feste Körper schwebt, und das specif. Gewicht derselben zu bestimmen, hat Schaffgotsch (1) Mittheilungen gemacht. Er wendet als solche Flüssigkeit an für Körper von geringerem specif. Gewicht als Wasser verdünnten Weingeist, für Körper von etwas gröſserem specif. Gewicht als Wasser verdünnte Salpetersäure oder Kochsalzlösung, für specif. schwerere eine Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd in Salpetersäure (diese kann bis zu 3,3 bis 3,4 specif. Gewicht haben; stärker concentrirte, specif. schwerere, erstarrt leicht; zur Verdünnung ist, weil Wasser basisches Salz ausfällt, Salpetersäure anzuwenden). Für viele Substanzen fand Er nach dem Verfahren der hydrostatischen Wägung und nach dem eben besprochenen sehr gut übereinstimmende Resultate.

Bestimmung des spec. Gew. von Flüssigkeiten.

Den zahlreichen Vorschlägen zur Bestimmung des Verhältnisses der specif. Gewichte zweier Flüssigkeiten aus den Höhen, bis zu welchen sich die Flüssigkeiten in mit demselben luftverdünnten Raume communicirenden Röhren erheben (2), hat H. Schiff (3) den hinzugefügt, mittelst eines als „Densimanometer“ bezeichneten Apparates die Höhen einer Wassersäule, welche die Luft in einem Gefäſs etwas zusammendrückt, und einer diesem Druck auch das Gleichgewicht haltenden Säule einer Flüssigkeit zu messen und so das specif. Gewicht der letzteren abzuleiten.

(1) Pogg. Ann. CXVI, 279; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 549; Zeitschr. anal. Chem. I, 450; Dingl. pol. J. CLXVI, 67. — (2) Bertin's Beschreibung einer solchen Vorrichtung (vgl. Jahresber. f. 1859, 17) auch Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 88; aus d. Bull. de la soc. industr. de Mulhouse XXXI, 391 in Dingl. pol. J. CLXIII, 184; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 207. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 82; Dingl. pol. J. CLXIII, 185; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 208.

R. Wildenstein (1) machte Mittheilung über eine Abänderung der gebräuchlichen Aräometer und Alkoholometer, so wie der Spindeln zur Bestimmung des specif. Gewichtes von Flüssigkeiten. Sein Vorschlag geht dahin, an der Aufsenfläche eines Cylinders, welcher immer gleich hoch mit der auf ihr specif. Gewicht zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt wird, die Aräometerscale anzubringen und den Punkt derselben, welcher das specif. Gewicht angiebt, durch einen an der in der Flüssigkeit schwimmenden Glasspindel angebrachten Kreisstrich (so dafs ähnlich, wie an einer Erdmann'schen Schwimmer-Burette abgelesen wird) anzeigen zu lassen. Bestimmung des spec. Gew. von Flüssigkeiten.

Ein mittelst eines Caoutchoucpfropfs dicht zu verschliefsendes Pyknometer zur Bestimmung des specif. Gewichtes gasreicher Mineralwasser und die Art, mit demselben zu operiren, beschrieb Fresenius (2).

Einen einfachen Apparat zur Bestimmung des specif. Gewichtes von Dämpfen nach Gay-Lussac's Verfahren hat H. Schiff (3) beschrieben. Bestimmung des spec. Gew. von Dämpfen.

Zur Entscheidung der Frage (4), ob die s. g. abnormen Dampfcondensationen auf einem Zerfallen der betreffenden Verbindungen zu Zersetzungsproducten beruhen, welche nur in der Hitze neben einander im freien Zustande bestehen können und sich bei Temperaturerniedrigung wieder zu der ursprünglichen Verbindung vereinigen, hat L. Pebal (5) einen beachtenswerthen Beitrag geliefert. Er liefs Salmiakdampf in einer Glasröhre sich bilden, welche einerseits mit einem mit Wasserstoff gefüllten Raume *A* direct, andererseits mit einem gleichfalls mit Wasserstoff gefüllten Zerfallen von Dämpfen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 162; Dingl. pol. J. CLXV, 193. — (2) Zeitschr. anal. Chem. I, 178. — (3) Zeitschr. anal. Chem. I, 320. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 61; f. 1858, 12; f. 1859, 27. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 199; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 569; Chem. Centr. 1862, 784; Zeitschr. anal. Chem. I, 461; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 241; Chem. News VII, 220; N. Arch. ph. nat. XV, 68; Ann. ch. phys. [3] LXVII, 98; Rép. chim. pure V, 75.

Zerfallen von Dämpfen.

Raume *B* durch einen Asbestpfropf communicirte; es zeigte sich, an der Färbung von Reagenspapier nachweisbar, in *A* freier Chlorwasserstoff, in *B* freies Ammoniak; ein Anzeichen dafür, dafs wirklich der s. g. Salmiakdampf nur ein Gemische von Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas sei, von welchen beiden, in höherer Temperatur unverbunden neben einander existirenden Gasen das specif. leichtere Ammoniakgas rascher durch den Asbestpfropf nach *B* diffundire, während das specif. schwerere Chlorwasserstoffgas vorwaltender in *A* bleibe. Pebal betrachtet dieses experimentale Resultat als einen directen Beweis für das Zerfallen des Salmiaks bei dem Uebergang in den gasförmigen Zustand; andere Versuche, welche in dieser Richtung angestellt sind, und Betrachtungen, in wie fern solche Versuche wirklich ein Zerfallen chemischer Verbindungen beweisen, sind im nächsten Jahresbericht zu besprechen.

Zusammendrückbarkeit von Gasen.

Bezüglich der im vorigen Jahresber., S. 40, besprochenen Untersuchung von Andrews über die Zusammendrückbarkeit von Gasen ist zu berichtigen (1), dafs die dort genannten Gase, wenn auf $^1/_{300}$ bis $^1/_{350}$ ihres Volums comprimirt, durch Anwendung stärkeren Drucks nur noch wenig weiter comprimirbar waren.

Classification der Elemente.

Beguyer de Chancourtois (2) versucht eine natürliche Classification der unzerlegbaren Körper in der Art, dafs Er die für sie characteristischen Zahlen und namentlich die Atomgewichte auf eine Cylinderfläche in der Richtung der Axe derselben graphisch aufträgt, so dafs die Endpunkte der betreffenden Distanzen in eine gewisse Schraubenlinie zu liegen kommen; wie dann diese Endpunkte unter sich liegen, soll bezüglich der Zusammenge-

(1) Vgl. Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 360. — (2) Compt. rend. LIV, 757, 840, 967; LV, 600.

hörigkeit der Elemente oder gewisser Analogieen unter ihnen etwas lehren. Wir können hier, was specieller die Construction der *vis tellurique*, wie dieses Hülfsmittel zur natürlichen Classification genannt wurde, und die von ihrem Urheber von ihr gehegten Erwartungen betrifft, nur auf die unten citirten Mittheilungen verweisen.

Regelmäſsigkeiten in den Atomgewichten.

M. C. Lea hatte (1) hervorgehoben, daſs die Aequivalentgewichte der Elemente, auf H = 1 bezogen, häufig Differenzen von 44 o. 45 zeigen, und dafür die Reihen : 120 (Sb), 75 (As), 31 (P), — 14 (N), oder 100 (Hg), 56 (Sn), 12 (Mg), — 32 (Zn) angeführt. Es wurde bemerkt, daſs es unerörtert geblieben sei, wie man den Begriff eines negativen Aequivalentgewichtes aufzufassen habe. Lea (2) nimmt davon Veranlassung, auszusprechen, daſs auch Er es für absurd halte, von einem negativen Aequivalentgewicht zu sprechen; bezüglich des Sinnes, welcher mit dem Beilegen des negativen Zeichens an Aequivalentgewichte verbunden werden könne, citirt Er Aussprüche Carnot's über negative Gröſsen. Aber es bleibt auch jetzt noch unerörtert, worin der Unterschied zwischen dem Aequivalentgewichte 14 eines Körpers, welches von dem des Phosphors (31) um 17, und dem Aequivalentgewicht 14, welches von dem des Phosphors um 45 differire, liegen soll.

Beziehungen zwischen Atomgewicht und spec. Wärme.

H. Weickart (3) meint, daſs die Elemente sich, wie bezüglich der Producte aus den specif. Wärmen in die Atomgewichte (der Atomwärmen; die eine Gruppe bilde der Kohlenstoff, die andere die Elemente, deren Atomwärme = 3 oder etwas mehr, die dritte die Elemente, deren Atomwärme = 6 oder etwas mehr), so auch bezüglich der Quotienten aus den specif. Gewichten in die Atomgewichte (der specif. Volume; für den Kohlenstoff sei das specif. Volum unter 3, für die zweite Gruppe 3 bis 10,2, für die

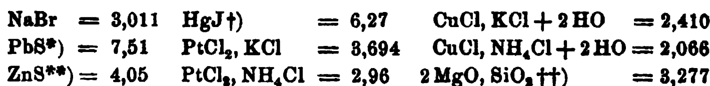
(1) Jahresber. f. 1860, 5. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 387; Chem. News VII, 63. — (3) Chem. Centr. 1862, 113; Arch. Pharm. [2] CXIII, 47.

dritte gröfser als 10,2) in bestimmte Gruppen ordnen und die Gruppe, in welche ein Element hinsichtlich der einen dieser Beziehungen gehört, auch erkennen lasse, in welche Gruppe es sich hinsichtlich der anderen Beziehung stellt.

Beziehungen zwischen Atomgewicht oder Zusammensetzung und spec. Gewicht.

H. Fleck (1) hat eine Abhandlung: über einige neue Beziehungen zwischen der Atomzahl (dem Atomgewicht) und dem specif. Gewicht der Elemente und einfachen Verbindungen veröffentlicht, F. Mohr (2) Bemerkungen dazu, welche die Unzulässigkeit der von Fleck versuchten Betrachtungen darthun.

G. Tschermak (3) hat eine Abhandlung: die Dichte im Verhältnifs zur Form und chemischen Beschaffenheit der Krystalle, veröffentlicht. Er bespricht die Nothwendigkeit, für die Vergleichung der specif. Volume, d. i. der Quotienten aus den specif. Gewichten in die Atomgewichte, die letzteren so zu setzen, wie sie nach den neueren Betrachtungen über die Atomgewichte der Elemente anzunehmen sind, also für eine Anzahl von Elementen doppelt so grofs, als man dies früher, die Begriffe Atomgewicht und Aequivalentgewicht im Wesentlichen gleich setzend, that. Für die Vergleichungen der specif. Volume benutzt Tschermak hauptsächlich die von andern Forschern bezüglich der specif. Gewichte erlangten experimentalen Resultate; Er selbst bestimmte das specif. Gewicht folgender Substanzen (die Formeln sind hier noch nach den bisher in diesen Berichten gebrauchten Bedeutungen der chemischen Zeichen geschrieben):



NaBr	= 3,011	HgJ†)	= 6,27	CuCl, KCl + 2 HO	= 2,410
PbS*)	= 7,51	$PtCl_2$, KCl	= 3,694	CuCl, NH_4Cl + 2 HO	= 2,066
ZnS**)	= 4,05	$PtCl_2$, NH_4Cl	= 2,96	2 MgO, SiO_2 ††)	= 3,277

*) Bleiglanz von Przibram. — **) Dichte Blende von Raibl. — †) Rothes Quecksilberjodid. Gelbes hat nach Tschermak ein kleineres specif. Gew.: theilweise roth gewordenes ergab in einem Versuch 6,11, in einem andern 6,17. — ††) Wasserheller Chrysolith aus der Eifel, 1 pC. Eisenoxydul enthaltend.

(1) Pogg. Ann. CXVII, 132. — (2) Pogg. Ann. CXVII. 648. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) XLV, 603.

Beziehungen zwischen Atomgewicht oder Zusammensetzung und spec. Gewicht.

Eine Vergleichung der specif. Volume isomorpher Körper läfst Tschermak den bereits von Schröder (1) in anderer Form ausgesprochenen Satz anerkennen : bei isomorphen Körpern entspreche einer gleichen Zusammensetzungsdifferenz eine gleiche Differenz der specif. Volume. Er giebt weiter noch Beispiele dafür, dafs bei nicht isomorphen Körpern einer gleichen Zusammensetzungsdifferenz meistens nicht eine gleiche Volumdifferenz entspreche, hebt aber hervor, dafs gleiche Volumdifferenz sich doch oft dann zeige, wofern die unter einander verglichenen Substanzen annähernd ähnlich oder auch nur in demselben Systeme krystallisiren. Tschermak erkennt auch an, was Schröder (2) bestritten hatte, dafs isomorphe Körper von ähnlicher Zusammensetzung bezüglich ihrer krystallographischen Dimensionen und ihrer specif. Volume dieselbe Reihe bilden. — Er bespricht weiter den Einflufs der chemischen Constitution auf das specif. Volum; namentlich dafs bei Vergleichung von Verbindungen einäquivalentiger Elemente sich für dieselbe Zusammensetzungsdifferenz eine andere Differenz der specif. Volume ergiebt, als bei Vergleichung von Verbindungen zweiäquivalentiger Elemente (die Volumdifferenz für Kalium- und Ammoniumverbindungen z. B. anders folgt aus der Vergleichung der Chlorverbindungen oder der salpeters. Salze, als aus der der Chlorplatindoppelsalze oder der schwefels. Salze). — Endlich erörtert Tschermak den Einflufs des Krystallisationssystems auf das specif. Vol., welches letztere Er bei Verbindungen von sonst ähnlicher Constitution in gewissen Krystallsystemen regelmäfsig kleiner als in andern findet; Er spricht in dieser Beziehung aus : bei ungefähr ähnlicher chemischer Constitution sei die Dichte in jedem folgenden Krystallsystem der Reihe : α-Tesseral, Rhomboëdrisch, Monoklinisch, Rhombisch, Tetragonal, β-Tesseral gröfser als

(1) Jahresber. f. 1859, 12 f. — (2) Daselbst 14, f.

im vorhergehenden (α-Tesseral sind Verbindungen ungerad-äquivalentiger, β-Tesseral Verbindungen gerad-äquivalentiger Atome), und am Auffallendsten zeige sich dieses Gesetz bei dimorphen Substanzen.

Bezüglich der Untersuchungen über die Volumcurven der gesättigten Salzlösungen, welche Kremers im Anschlufs an seine in früheren Berichten erwähnten Forschungen über das specif. Gewicht, die Ausdehnung u. a. von Salzlösungen veröffentlicht hat (1), müssen wir auf die Abhandlung verweisen, da diese eine Besprechung der diesen Berichten gesteckten Grenzen nicht gestattet.

Einflufs des Drucks auf die Löslichkeit.

Bezüglich des Einflusses des Drucks auf die Löslichkeit lagen bisher nur vereinzelte, zum Theil nicht genügend constatirte Angaben vor. So hatte Perkins (2) angegeben, dafs das milchige Gemische von Weingeist mit mehr Bergamottöl, als der Weingeist bei gewöhnlichem Druck aufzunehmen vermag, sich bei einem Druck von 1100 Atmosphären durch Auflösung des übrigen Oeles vollständig kläre; und ferner, dafs derselbe starke Druck aus einer Mischung von Eisessig mit $^1/_9$ Wasser bei 15° alsbald etwa $^7/_8$ des Eisessigs auskrystallisiren lasse. Bunsen (3) hatte gefunden, dafs das Lösungsvermögen des Wassers für Apophyllit und für Palagonit durch Erhöhung des Drucks auf 79 bis 103 Atmosphären, wenn dabei nicht auch die Temperatur gesteigert wird, nicht in merklicher oder erheblicher Weise wächst; und als eine gesättigte Lösung von Chlornatrium mit einem kleinen Ueberschufs von festem Salz einem Druck von 67 bis 100 Atmosphären ausgesetzt wurde, zeigte sich weder eine Auflösung des festen Salzes,

(1) Pogg. Ann. CXV, 397. — (2) Schweigger's Journal XXXIX, 361. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXV, 82.

noch eine Abscheidung des gelösten. Favre (1) glaubte zu finden, dafs in einer gesättigten Lösung von schwefels. Natron unter einem Druck von 30 Atmosphären sich noch eine beträchtliche weitere Menge des Salzes auflöse; Er berichtigte seine Angabe aber dann dahin (2), dafs der Druck nur insofern von Einflufs auf die Löslichkeit der Salze sei, als er die Temperatur des Lösungswassers erhöhe. — Es hat jetzt C. Möller (3) Versuche über den Einflufs des Drucks auf die Löslichkeit einiger Salze ausgeführt; wir stellen die wichtigsten Resultate, welche Er aus seinen Versuchen ableitet, in dem Folgenden zusammen. — Für die Erzielung genauer Löslichkeitsbestimmungen unter gewöhnlichem Druck ist es nothwendig, die Lösung in einem geschlossenen Gefäfse sich sättigen zu lassen; eine mit überschüssigem Salz in einem offenen Gefäfse an der Luft stehende Lösung befindet sich in einem dauernden Zustand der Uebersättigung und der hierauf beruhende Fehler ist um so beträchtlicher, je höher die Temperatur der Lösung und je trockener die sie berührende Luft ist. (Gefunden wurden z. B. in 100 Th. bei 15° in trockener Luft gesättigter Chlornatriumlösung 26,42, in geschlossenem Glase gesättigter Chlornatriumlösung 26,30 Thl. Chlornatrium.) Das in der gesättigten Lösung überschüssig (ungelöst) vorhandene Salz darf nur etwa $^1/_7$ bis $^1/_{10}$ der überstehenden Flüssigkeitsmenge betragen, denn die Lösung enthält in der unmittelbaren Umgebung der ungelösten Salzkrystalle mehr Salz, wie die überstehende Flüssigkeit in der Nähe ihrer Oberfläche, und bei Anwesenheit von sehr viel Salzkrystallen in einer Lösung mufs defshalb die Löslichkeit etwas zu hoch gefunden werden. (Während in 100 Th. bei 15° normal gesättigter Lösung von schwefels. Natron 11,32 Th. dieses Salzes enthalten sind, wurden in 100 Th. der aus unmittelbarer Berührung mit über-

Einflufs des Drucks auf die Löslichkeit.

(1) Jahresber. f. 1860, 21. — (2) Notice sur les travaux scientifiques de M. P. A. Favre; Paris 1862. — (3) Pogg. Ann. CXVII, 386.

Einfluſs des Drucks auf die Löslichkeit.

schüssigen Krystallen entnommenen Lösung bis zu 11,60 Th. Salz gefunden; ferner in 100 Th. der mit sehr viel überschüssigen Krystallen von Chlornatrium bei 15° in Berührung befindlichen Lösung dieses Salzes 26,41 Th. Salz). Für gewöhnlichen Druck führte Möller die Löslichkeitsbestimmungen in der Art aus, daſs Er Wasser mit etwas überschüssigem Salz in einem geschlossenen Stöpselglas etwa 18 Stunden lang möglichst gleichmäſsiger Temperatur aussetzte und mittelst einer Pipette eine Probe nahm, für welche der Salzgehalt bestimmt wurde; daſs die Lösung wirklich eine gesättigte gewesen sei, wurde dann angenommen, wenn eine, einige Stunden später, bei immer gleich erhaltener Temperatur genommene Probe einen mit dem bei der ersten Probe erhaltenen genügend übereinstimmenden Salzgehalt ergab. — Für hohen Druck wurde in Apparaten, bezüglich deren Construction wir auf die Abhandlung verweisen müssen, Wasser und Salz bei lange Zeit constant erhaltener Temperatur zusammengebracht; der an einem Manometer gemessene Druck wurde durch Knallgas, welches electrolytisch in dem Apparat entwickelt wurde, bewirkt; es konnte dann etwas von der Lösung dem Apparat entnommen und der Salzgehalt in dieser Quantität Lösung bestimmt werden. — Die Versuche erstreckten sich auf Chlornatrium (für dieses fand Möller die Löslichkeit unter gewöhnlichem Druck bei 12° etwas gröſser als bei 15°), schwefels. Natron (als Glaubersalz $NaO, SO_3 + 10 HO$ angewendet; bei 0° werde die Löslichkeit durch Steigerung des Drucks vermehrt, bei 15° bedeutend vermindert), schwefels. Kali (ein directer Versuch ergab auch, daſs schwefels. Kali bei 0° sich in einer unter gewöhnlichem Druck gesättigten Lösung dieses Salzes in bemerklicher Menge noch löst, wenn der Druck auf 40 Atmosphären gesteigert wird, und daſs bei nachheriger Verminderung des Drucks sich wieder Salz abscheidet) und schwefels. Kalk (als Gyps angewendet). Folgende Zusammenstellung enthält die Versuchsresultate, meistens

Mittelzahlen von je zwei gut übereinstimmenden Versuchen; *A* bedeutet den Druck in Atmosphären, *B* die Temperatur, *C* die unter diesen Umständen in 100 Th. gesättigter Lösung enthaltene Menge wasserfreies Salz.

NaCl	A = 1						
B :	0°	9°	12°	15°	20°	25°	30°
C :	26,25	26,32	26,35	26,30	26,35	26,37	26,47

NaCl	A = 20						A = 40	
B :	0°	9°	15°	20°	25°	30°	0°	15°
C :	26,35	26,38	26,39	26,37	26,47	26,53	26,44	26,40

NaO, SO_3	A = 1			A = 20			A=30	A=40
B :	0°	15°	15,4°	0°	15°	15,4°	15°	15°
C :	4,40	11,32	11,44	4,53	10,78	10,74	10,05	10,38

KO, SO_3	A = 1				A = 20			A=30
B :	0°	15°	15,5°	16,2°	0°	15,5°	16,2°	0°
C :	6,81	9,14	9,24	9,35	7,14	9,44	9,54	7,14

CaO, SO_3	A = 1		A = 20
B :	15°	16,2°	15°
C :	0,206	0,213	0,227.

Gegenseitige Zersetzung von Salzen in Lösungen.

J. H. Gladstone hat seinen früheren Untersuchungen (1) über die chemische Verwandtschaft und namentlich über die gegenseitige Zersetzung von Salzen in Lösungen weitere, den letzteren Gegenstand betreffende Mittheilungen folgen lassen (2). — Für den Satz, dafs in einer Lösung verschiedener Salze sich derselbe Gleichgewichtszustand herstellt, wie auch die Bestandtheile der Salze ursprünglich gruppirt gewesen sein mögen (d. h. dieselbe Vertheilung der Bestandtheile in einer gemischten Lösung der Salze MR und M'R', wie in einer gemischten Lösung der Salze MR' und M'R; wo M und M' zwei Metalle, R und R' zwei salzbildende Atome oder Atomgruppen bedeuten), führt Er noch Versuche an, wo der Einflufs einer gemisch-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 283; f. 1855, 269; f. 1856, 262; f. 1859, 121; f. 1860, 23. — (2) Chem. Soc. J. XV, 302; J. pr. Chem. LXXXVIII, 449.

Gegenseitige Zersetzung von Salzen in Lösungen.

ten Salzlösung auf die Färbung der Lösung eines Salzes ermittelt wurde; eine Lösung von schwefels. Kali und salpeters. Magnesia, und eine, gleichviel von jeder Base und Säure enthaltende Lösung von salpeters. Kali und schwefels. Magnesia bringen z. B., unter sonst gleichen Umständen, bei Zusatz zu einer Lösung von Schwefelcyaneisen eine gleiche Schwächung der Färbung derselben hervor, obgleich schwefels. Kali für sich in dieser Beziehung eine erheblich gröfsere Wirkung ausübt als salpeters. Kali; dasselbe Resultat wurde noch bei mehreren anderen ähnlichen Versuchen erhalten. — Nach Margueritte (1) bewirkt, wenn ein Salz MR (chlors. Kali z. B.) weniger löslich in Wasser ist als ein Salz M'R' (Chlornatrium) oder die durch Umsetzung möglichen Salze MR' oder M'R, der Zusatz von M'R' zu MR, dafs sich in Folge theilweiser Umsetzung eine gröfsere Menge des letzteren Salzes löst. Gladstone fand, dafs, dem Gesetz der gegenseitigen Zersetzung entsprechend, die Vermehrung der Löslichkeit bei successivem Zusatz des Salzes M'R' für das erste Aequivalent des letzteren eine gröfsere ist, als für das zweite u. s. f.; 1 Aeq. chlors. Kali = 129 G.-Th. brauchte für sich 2493 Vol. Wasser zur Lösung, mit 1 Aeq. = 59 G.-Th. Chlornatrium 2208, mit 2 Aeq. Chlornatrium 2060, mit 4 Aeq. Chlornatrium 1910 Vol. Wasser. — Wenn eine Verbindung MR durch die Anwesenheit einer anderen Verbindung M'R' löslicher gemacht wird, so bewirkt ein Zusatz sowohl von MR' als von M'R Ausscheidung der ersteren; für diesen Satz hatte Gladstone schon früher (2) angeführt, dafs aus einer gesättigten Lösung von schwefels. Silber in schwacher Salpetersäure sowohl auf Zusatz einer concentrirten Lösung von salpeters. Silber als von Schwefelsäure schwefels. Silber ausgeschieden wird (hier ist M' = Wasserstoff), und Er

(1) Jahresber. f. 1854, 281. — (2) Jahresber. f. 1859, 121.

fügt jetzt noch hinzu, dafs aus einer gesättigten Lösung von Chlorblei in wässerigem essigs. Natron sowohl auf Zusatz von einfach-essigs. Blei als von Chlornatrium Chlorblei ausgeschieden wird. — Bezüglich der Wirkung der Säuren bei dem Lösen von Salzen und gegenseitiger Zersetzung in Alkohol statt in Wasser theilt Gladstone folgende Versuche mit. Eine Lösung von phosphors. Eisenoxyd in Salzsäure zeigt eine so blasse, auf Zusatz von mehr Salzsäure an Intensität zunehmende Färbung, dafs daraus hervorgeht, es sei nicht alles Eisen als Chlorid sondern ein Theil als phosphors. Oxyd gelöst. Eine Lösung von salzs. Gas in wasserfreiem Alkohol löst trockenes phosphors. Eisenoxyd in erheblicher Menge zu einer blafsgelblichgrünen Flüssigkeit; der überwiegend gröfsere Theil des Eisens mufste in dieser alkoholischen Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser sich viel dunkler färbte, als phosphors. Oxyd gelöst sein. Als eine solche wasserfreie Lösung von phosphors. Eisenoxyd in salzsäurehaltigem Alkohol theilweise mit mehr von der letzteren sauren Flüssigkeit, theilweise mit demselben Volum reinen Alkohols versetzt wurde, zeigte die erstere, den gröfseren Ueberschufs an Salzsäure enthaltende Mischung zwar nicht sogleich aber doch nach einiger Zeit eine entschieden tiefere Färbung als die letztere. — Ferner noch bespricht Gladstone, was Diffusionsversuche bezüglich der gegenseitigen Zersetzung von Salzen in Lösungen ergeben, ohne indefs den bisher darüber bekannten Versuchen (1) neue hinzuzufügen. — Er erörtert endlich noch, wie in einigen Fällen die in Lösungen vor sich gehenden Umsetzungen, wenn auch Alles gelöst bleibt, quantitativ durch Bestimmung des Rotationsvermögens der Flüssigkeit zu ermitteln seien. Nicotin dreht z. B. die Polarisationsebene des Lichtes stark nach Links, zeigt aber in Verbindung mit Salzsäure kein

Gegenseitige Zersetzung von Salzen in Lösungen.

(1) Jahresber. f. 1860, 23; f. 1861, 67 f.

Rotationsvermögen. Wenn 1 Aeq. Nicotin mit 1 Aeq. Chlorammonium in Lösung gemischt ist, hat diese ein geringeres Rotationsvermögen, als dem darin enthaltenen Nicotin für sich zukommt; eine schwächere Abnahme des Rotationsvermögens wird bewirkt durch Zusatz von 1 Aeq. Chlornatrium an der Stelle des Chlorammoniums. Also wird bei Einwirkung von 1 Aeq. Nicotin auf 1 Aeq. Chlornatrium in wässeriger Lösung weniger von dem Salz zersetzt, als bei Einwirkung von 1 Aeq. Nicotin auf 1 Aeq. Chlorammonium. Versuche, bei welchen Weinsäure auf andere Salze in Lösung einwirkte, ergaben weniger bestimmte Resultate.

Dialyse. Nach E. Guignet (1) eignet sich zur Anstellung dialytischer Versuche an der Stelle des von Graham (2) angewendeten Pergamentpapiers auch poröses Irdenzeug, namentlich schwach gebrannter Pfeifenthon in Form der porösen Zellen zu galvanischen Batterien. Aus einer Lösung einer Krystalloïd- und einer Colloïdsubstanz (z. B. von Zucker und Gummi, oder von saurem chroms. Kali und Caramel) dringt z. B. in ein in sie eingetauchtes derartiges, mit reinem Wasser gefülltes Gefäfs nur die erstere, nicht die letztere Substanz. Solche poröse Gefäfse gestatten auch die Anstellung von Versuchen mit Flüssigkeiten, welche das Pergamentpapier angreifen, z. B. mit einer Lösung von Baumwolle in ammoniakalischer Kupferlösung, wo (doch nur sehr langsam) Kupferoxyd-Ammoniak durch die poröse Scheidewand in reines Wasser übergeht, die Baumwolle aber, in Lösung bleibend, zurückgehalten wird. — Guignet hat auch dialytische Versuche mit anderen Flüssigkeiten als Wasser begonnen; aus einer

(1) Compt. rend. LV, 740; Instit. 1862, 376; N. Arch. ph. nat. XVI, 222; Bull. soc. chim. 1862, 99; Rép. chim. pure V, 22; Dingl. pol. J. CLXVII, 60; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 723; Chem. Centr. 1863, 169; Zeitschr. anal. Chem. II, 61; Phil. Mag. [4] XXV, 80. — (2) Jahresber. f. 1861, 71 ff.

Lösung von Jod, Schwefel und Naphtalin in Schwefelkohlenstoff, welche durch eine poröse irdene Scheidewand von reinem Schwefelkohlenstoff getrennt ist, gehen Schwefel und Naphtalin in den letzteren viel rascher über, als das Jod. — Guignet denkt sich die poröse Scheidewand bei der Dialyse in der Art wie ein Sieb wirkend, den kleineren Moleculen der s. g. Krystalloïdsubstanzen den Durchgang gestattend, während sie dem Durchgang der gröfseren Molecule der s. g. Colloïdsubstanzen ein Hindernifs entgegenstelle.

Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen.

Im Anschlufs an seine Versuche (1), auf die bei chemischen Vorgängen statthabenden Wärmewirkungen aus den dabei sich zeigenden electromotorischen Wirkungen zu schliefsen, hat Marié-Davy (2) eine Mittheilung über die bei der Umwandlung von Metallen zu schwefels., salpeters. oder Chlorsalzen frei werdenden Wärmemengen veröffentlicht. Er glaubt gefunden zu haben, dafs der Zertheilungszustand der Metalle von wesentlichem Einflufs auf diese Wärmemengen sei; Genaueres über seine Untersuchungsmethode ist nicht angegeben, und wir verweisen bezüglich der von ihm aufgeführten Zahlenresultate auf die Abhandlung.

Messung hoher Temperaturen.

E. Becquerel (3) hat Untersuchungen darüber veröffentlicht, wie sich hohe Temperaturen bestimmen lassen durch die Messung thermoëlectrischer Wirkungen und durch die Messung der Intensität des von glühenden Körpern ausgesendeten Lichtes. Er brachte ein thermoëlectri-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 31. — (2) Compt. rend. LIV, 1103; Instit. 1862, 169; N. Arch. ph. nat. XIV, 402. — (3) Compt. rend. LV, 826; Instit. 1862, 398; Chem. Centr. 1863, 816; ausführlich Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 49.

Messung hoher Temperaturen.

sches Pyrometer in Anwendung, bestehend aus einem Platindraht und einem Palladiumdraht, welche ohne Löthung auf die Länge von 1 Centimeter mit einander vereinigt waren. Er fand die ziemlich starke Intensität des thermoëlectrischen Stromes, welchen dieses Paar giebt, regelmäfsig mit steigender Temperatur zunehmend, und Er hält ein solches thermoëlectrische Paar für anwendbar bis nahe zum Schmelzpunkt des Palladiums, d. h. bis über 1500°. Die Intensität des durch dieses Paar hervorgebrachten thermoëlectrischen Stromes wurde mittelst eines Magnetometers gemessen, und diese Angaben wurden, um sie auf Temperaturgrade reduciren zu können, bis zu Temperaturen, welche dem Schmelzpunkte des Goldes nahe liegen, mit denen eines Pouillet'schen Luftpyrometers verglichen; es wurden hierbei einige Schmelzpunkte etwas niedriger gefunden, als sie bisher angegeben waren : der des Silbers nicht oberhalb 960° liegend, der des Goldes kaum 1092° übersteigend. — Ferner wurde photometrisch bestimmt die Intensität des Lichtes von glühenden Körpern, auf deren Temperatur mittelst dieses thermoëlectrischen Pyrometers geschlossen wurde. Becquerel fand, dafs die Zunahme der Intensität des gleichfarbigen (rothen z. B.) Lichtes, welches derselbe undurchsichtige Körper beim Glühen aussendet, mit dem Steigen der Temperatur ausdrückbar ist durch eine ähnliche Exponentialformel, wie die für die Wärmeabgabe heifser Körper, die sich in einer leeren Hülle mit Wänden von unveränderlicher Temperatur befinden, gültige. Mittelst einer solchen Formel wurde nun aus photometrischen Messungen auf die Temperatur des als Lichtquelle dienenden glühenden, undurchsichtigen Körpers geschlossen und so z. B. gefunden, dafs die Schmelzhitze des Platins wohl nicht oberhalb 1600° liege, und dafs die Temperatur der bei Hervorbringung des Volta'schen Lichtbogens als positives Polende gebrauchten Kohle 2070° erreiche.

Schmelzen und Erstarren.

Nach Gerardin (1) zeigt ein Körper bei dem Erhitzen in einem Lösungsmittel, falls dieses nicht chemisch einwirkt, denselben Schmelzpunkt wie für sich. Er führt als Beweis an, dafs Schwefel, in Schwefelsäure, Zinnchlorid oder Alkohol suspendirt, den Schmelzpunkt 111,5°, Phosphor, in den verschiedenen Alkoholen, Wasser oder Chloroform befindlich, den Schmelzpunkt 44,2° zeige, und Jod und fette Substanzen sich ähnlich verhalten. Er empfiehlt zur Bestimmung des Schmelzpunktes fester Körper, sie in einer Flüssigkeit zu erhitzen, in welcher sie mehr oder weniger löslich sind, und die Temperatur, wo Schmelzung oder Durchsichtigkeit des suspendirten Körpers eintritt, zu ermitteln. (Das Erhitzen in einer auf den zu untersuchenden Körper überhaupt nicht einwirkenden Flüssigkeit, oder das Vermeiden dieser Einwirkung durch Einschlufs jenes Körpers in eine dünne Glasröhre wird immer sicherer sein; wenn nicht nur die Flüssigkeit etwas von dem Körper lösen, sondern auch der Körper etwas von der Flüssigkeit aufnehmen kann, ist allerdings eine Erniedrigung des Schmelzpunktes möglich.)

E. Desains (2) hat Untersuchungen veröffentlicht über das Erstarren unter ihren Schmelzpunkt abgekühlter flüssiger Substanzen. Er behandelt hier, dafs eine hinlänglich weit unter ihren Schmelzpunkt abgekühlte flüssige Substanz keineswegs immer bei plötzlichem Erstarren sich bis zu diesem Punkte erwärmt (3), und wie sich die Temperatur, bis zu welcher dann Erwärmung eintritt, berechnen läfst. Er zeigt durch Versuche, dafs eine Flüssigkeit für die Erwärmung von einer unterhalb ihres Schmelzpunktes bis zu einer oberhalb desselben liegenden Temperatur die Zufuhr von gleichviel Wärme braucht, mag die Substanz

(1) Compt. rend. LIV, 1082; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 401; Zeitschr. anal. Chem. I, 453. — (2) Compt. rend. LIV, 371; Instit. 1862, 140; ausführlich Ann. ch. phys. [3] LXIV, 419. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 18.

hierbei erstarren und dann wieder schmelzen, oder mag sie immer flüssig bleiben; und Er wendet dieses Princip auf die Lösung verschiedener auf solche Erscheinungen bezüglicher Probleme an.

Gefrieren von Salzlösungen.

Rüdorff (1) hat seine Untersuchungen über das Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen (2) fortgesetzt. — Er bespricht zunächst, daſs hierbei sich reines Eis ausscheidet, welches durch Anhaften oder Einschluſs der übrigen Lösung gefärbt oder sonst in seinen Eigenschaften verändert sein kann. Gegen Dufour's Ansicht (3), daſs sich mit dem Eis etwas von der gelösten Substanz im festen Zustand ausscheide so fein zertheilt, daſs es selbst durch die gewöhnlichen mikroscopischen Hülfsmittel nicht erkennbar sei, wendet Rüdorff ein, daſs das Zusammensein von festem Salz mit Eis bei Temperaturen, welche einige Grade unter 0° liegen, unmöglich sei, da hier sofortige Vereinigung von Salz und Eis zu Lösung eintreten müſste; ferner, daſs aus einer Lösung von Magnesiumplatincyanür — welches Salz im festen Zustand gefärbt ist, aber eine farblose Lösung giebt — sich, so lange die übrig bleibende Lösung noch nicht gesättigt ist, farbloses Eis ausscheidet; endlich, daſs aus einer übersättigten und unter ihren Gefrierpunkt erkalteten Salzlösung durch Zusatz eines Stückchens Eis eine Ausscheidung von Eis veranlaſst werden kann, ohne daſs aus der übersättigt bleibenden Lösung Salz sich ausscheidet, was aber bei Zusatz eines Krystalls des gelösten Salzes sofort geschieht (4). — Er hat ferner

(1) Pogg. Ann. CXVI, 55; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1862, 163; Chem. Centr. 1862, 318; J. pr. Chem. LXXXVI, 21; N. Arch. ph. nat. XIV, 282; Phil. Mag. [4] XXIII, 560. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 56. — (3) Jahresber. f. 1860, 44. — (4) Eine bei etwa + 5° gesättigte Lösung von schwefels. Natron läſst sich, wenn sie in einem Glaskölbchen zum Sieden erhitzt und dann unter Verschluſs des Kölbchens mit einem Baumwollpfropf abgekühlt war, bis zu — 5° erkalten, ohne Salz auszuscheiden. Wird ein Stückchen Eis bei vorsichtig gelüftetem Baumwollpfropf in diese Flüssigkeit geworfen, so scheidet sie nur (oben

Gefrieren von Salzlösungen.

nach dem im vorhergehenden Jahresber. S. 56 f. angegebenen Verfahren noch für eine Anzahl anderer Substanzen, als die früher von Ihm untersuchten Salze, bestimmt, welche Gefrierpunkts-Erniedrigungen sie hervorbringen; es ist auch in der folgenden Zusammenstellung wieder angegeben, welche Erniedrigung des Gefrierpunktes unter 0°, = E^0, gefunden wurde für Lösungen, welche auf 100 Th. Wasser *M* Theile Salz oder Säure oder Alkali von der angegebenen Zusammensetzung enthielten.

KO, SO_3		NaO, SO_3		KBr		KJ		NaBr	
M	*E*	*M*	*E*	*M*	*E*	*M*	*E*	*M*	*E*
2	0,4	1	0,3	4,74	1,4	3,76	0,8	3,82	1,25
4	0,8	2	0,6	11,16	3,25	10,84	2,2	6,42	2,2
6	1,2	3	0,9	19,82	5,75	26,24	5,55	12,00	4,25
8	1,65	4	1,15	31,10	9,0	58,15	12,25	26,31	10,1

NaJ		MnCl + 4HO		CuCl				CuCl, NH_4Cl + 2HO	
M	*E*	*M*	*E*	*M*	*E*	*M*	*E*	*M*	*E*
3,74	0,85	4,03	1,0	2,39	0,85	20,70	10,0	6,28	2,65
8,08	1,9	4,25	1,05	4,91	1,8	22,45	10,95	6,94	2,9
17,08	4,25	9,72	2,45	11,04	4,6	24,04	12,05	8,32	3,5
36,06	9,75	19,70	5,55	14,94	6,6	25,46	12,85	16,74	7,3
		33,88	10,85	16,43	7,4	26,04	13,1	26,54	11,55
		36,58	12,05	16,53	7,5	28,46	14,55	28,70	12,6
						33,00	17,4		
						33,88	18,15		

ClH		*M*	*E*	*M*	*E*	NaO		KO	
		JH		NO_5					
M	*E*					*M*	*E*	*M*	*E*
1,770	1,9	2,793	0,7	2,490	1,6	1,033	1,15	1,975	1,45
3,490	4,0	5,044	1,3	7,432	5,25	1,607	1,8	3,310	2,55
4,222	4,75	8,168	2,1	9,980	7,3	3.794	4,3	5,582	4,50
5,308	6,5	15,708	4,25	12,107	9,25	5,392	6,25	5,798	4,75
5,894	7,05	SO_3		NH_4O		5,740	6,85	7,730	6,6
7,273	9,6					7,858	9,6		
9,185	13,05	4,340	2,05	2,483	1,8				
		8,648	4,5	4.258	3,15				
		17,260	11,75	5,662	4,25				
		21,595	17,5	9,205	7,0				

aufschwimmendes) Eis aber kein Salz ab; eine Ausscheidung von (untersinkendem) Salz tritt aber sofort ein bei dem Einwerfen eines Kryställchens von schwefels. Natron in die Flüssigkeit.

Gefrieren von Salzlösungen.

Diese Zahlen ergeben, wie die bei Rüdorff's früheren Untersuchungen gefundenen, daſs bei einigen Lösungen die Gefrierpunkts-Erniedrigung der Quantität der durch eine constante Menge Wasser gelösten wasserfreien Substanz proportional ist; so bei folgenden, wo

$E = 0{,}201\ M\ (KO,\ SO_3)$	$E = 0{,}292\ M\ (KBr)$
$E = 0{,}297\ M\ (NaO, SO_3)$	$E = 0{,}212\ M\ (KJ)$;

daſs bei anderen Lösungen diese Proportionalität sich nicht zeigt, wohl aber eine solche sich herausstellt, wenn man als gelöste Substanz die angewendete wasserfreie + einer gewissen Menge Wasser annimmt. Nach Rüdorff's Berechnungen zeigt sich die Gefrierpunkts-Erniedrigung E^0 für die folgenden Lösungen ausgedrückt durch die nachstehenden Formeln, wo M die auf 100 Gewichtsth. Wasser kommende Menge einer wasserhaltigen Verbindung von der angegebenen Zusammensetzung bedeutet.

$E = 0{,}189\ M\ (NaBr + 8\,HO)$	$E = 0{,}251\ M\ (HCl + 12\,HO)$
$E = 0{,}152\ M\ (NaJ + 8\,HO)$	$E = 0{,}157\ M\ (HJ + 8\,HO)$
$E = 0{,}138\ M\ (MnCl + 12\,HO)$	$E = 0{,}129\ M\ (SO_3 + 10\,HO)$
$E = 0{,}127\ M\ (CuCl + 12\,HO)$	$E = 0{,}230\ M\ (NO_5 + 10\,HO)$
$E = 0{,}282\ M\ (CuCl + 4\,HO)$	$E = 0{,}423\ M\ (NH_4O + 2\,HO)$
$E = 0{,}373\ M\ (CuCl, NH_4Cl + 4\,HO)$	$E = 0{,}509\ M\ (NaO + 4\,HO)$
	$E = 0{,}394\ M\ (KO + 5\,HO)$

Rüdorff ist noch der Ansicht, daſs die Salze, Säuren und Alkalien wirklich mit dem Wassergehalt, welcher ihnen dafür, daſs die Proportionalität der Gefrierpunkts-Erniedrigung zutreffe, beizulegen ist, im Wasser gelöst seien. Er bespricht noch den Wechsel dieses Wassergehalts bei Kupferchloridlösungen von verschiedener Concentration; nach der eben erwähnten Annahme wäre in den Lösungen, in welchen auf 100 Th. Wasser weniger als 20 Th. wasserfreies Kupferchlorid kommen, eine Verbindung CuCl + 12 HO, in concentrirteren Lösungen hingegen eine Verbindung CuCl + 4 HO enthalten, und dem so sich ergebenden Gehalt der verschieden concentrirten Lösungen an verschiedenen Hydraten des Kupferchlorids entspricht eine Verschiedenheit der Farbe, insofern jene verdünnteren

Lösungen blau, die concentrirteren grün sind. Er erinnert endlich, dafs das in verdünnter Schwefelsäure als gelöste Substanz anzunehmende Hydrat $SO_3 + 10\,HO$ auch diejenige wässerige Schwefelsäure sei, welcher nach Wiedemann's Bestimmungen das Maximum des electrischen Leitungsvermögens zukommt.

Optische Eigenschaften chemischer Verbindungen.

Bezüglich einer umfassenden Untersuchung A. Schrauf's (1) über die Abhängigkeit der Fortpflanzung des Lichtes von der Körperdichte müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Landolt (2) hat Untersuchungen über die Brechungsexponenten flüssiger homologer Verbindungen ausgeführt, zunächst der Säuren $C_nH_nO_4$, und zwar der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Oenanthylsäure. — Bezüglich der angewendeten Untersuchungsmethode können wir hier nur anführen, dafs als Lichtquelle benutzt wurde das in einer engen Geifsler'schen Röhre durch den Inductionsfunken zum Glühen erhitzte Wasserstoffgas; dieses, dem blofsen Auge tief roth erscheinende Licht zerlegt sich beim Durchgang durch ein Prisma in drei glänzende Streifen, einen rothen α, einen bläulichgrünen β und einen violetten γ, deren Wellenlängen nach Plücker's Bestimmung $\lambda_\alpha = 6{,}533$, $\lambda_\beta = 4{,}843$ und $\lambda_\gamma = 4{,}339$ Hunderttausendtel des Centimeters sind. Die Brechungsindices der verschiedenen Säuren für diese Lichtlinien wurden für 20° bestimmt, doch auch für etwas oberhalb und unterhalb liegende Temperaturen, um die Veränderung mit der Tem-

(1) Pogg. Ann. CXVI, 193. — (2) Pogg. Ann. CXVII, 353; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 129, 163; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXXV, 415; Rép. chim. pure V, 251.

Optische Eigenschaften chemischer Verbindungen.

peratur zu ermitteln. Im Folgenden sind für die verschiedenen Säuren, welche mit großer Sorgfalt dargestellt und auf ihren Siedepunkt *S* (1) und das spec. Gewicht *Sp. G.* (bei 20°) untersucht wurden, angegeben die Brechungsindices bei 20° μ_α, μ_β, μ_γ; ferner die aus diesen Bestimmungen abgeleiteten, also auch für 20° geltenden Constanten *A* und *B* in der Formel : $\mu = A + \frac{B}{\lambda^2}$, durch welche sich nach Cauchy bei schwächer brechenden Mitteln der Brechungsindex ausdrücken läßt und in welcher *A* als Refractions- und *B* als Dispersionscoëfficient zu betrachten ist, und Δ die Abnahme der Constante *A* für 1° Temperaturerhöhung.

	S	*Sp. G.*	μ_α	μ_β	μ_γ	*A*	Δ	*B*
$C_2H_2O_4$	100°	1,2211	1,36927	1,37643	1,38041	1,36048	0,000368	0,37527
$C_4H_4O_4$	118	1,0514	1,36985	1,37648	1,38017	1,36170	0,000409	0,34765
$C_6H_6O_4$	140	0,9963	1,38460	1,39129	1,39513	1,37629	0,000397	0,35472
$C_8H_8O_4$	162	0,9610	1,39554	1,40246	1,40649	1,38690	0,000398	0,36887
$C_{10}H_{10}O_4$	174	0,9313	1,40220	1,40931	1,41349	1,39329	0,000393	0,38032
$C_{12}H_{12}O_4$	199	0,9252	1,41164	1,41900	1,42323	1,40249	0,000380	0,39043
$C_{14}H_{14}O_4$	219	0,9175	1,41923	1,42663	1,43106	1,40989	0,000375	0,39851

(1) Die Siedepunktsangaben sind für die niedrigere Temperatur des Quecksilbers in der Thermometerröhre corrigirt; der Barometerstand war zwischen 752 und 760^{mm}. Geringe Beimengungen anderer Substanzen können den Brechungsindex erheblich abändern. Wir heben noch folgende Beobachtungen Landolt's hervor. Von verschiedenen Präparaten der Ameisensäure, alle durch Zersetzung von wasserfreiem ameisensaurem Blei mittelst Schwefelwasserstoff dargestellt, siedete eins (welches zur Bestimmung der Brechungsindices diente) bei 99,8 bis 100,3°, ein zweites zum größten Theil constant bei 104,9°, ein drittes bei 101,3 bis 102,3°. Von der Propionsäure, aus Cyanäthyl dargestellt, zeigte ein Präparat nach dem Entwässern mittelst glasiger Phosphorsäure den Siedepunkt 140,2 bis 141°, ein anderes 139,8 bis 140,4°. Von der, durch Oxydation von Ricinusöl mit Salpetersäure dargestellten Oenanthylsäure ging nach dem Entwässern derselben in gleicher Weise das Meiste bei 218,5 bis 220° über; oberhalb der letzteren Temperatur trat Zersetzung ein.

Optische Eigenschaften chemischer Verbindungen.

L a n d o l t bespricht, wie die Brechungsindices und die Coëfficienten *A* und *B* der verschiedenen Glieder dieser Säurenreihe bei steigendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sich ändern, und dafs die Ameisensäure bezüglich dieser Aenderungen aus der Reihe der anderen Säuren heraustritt; Er erinnert daran, dafs dies auch für die Ameisensäure bezüglich der Transpiration (1) der Fall ist. — Er hat auch für mehrere Säuren untersucht, wie sich die Brechungsindices für sie bei dem Zumischen von Wasser ändern. Für Ameisensäure wird der Brechungsindex durch Zufügen von Wasser stetig verkleinert; auch die Dichtigkeit nimmt dabei stetig ab. Für Essigsäure nimmt, wie schon früher bekannt war, der Brechungsindex bei Zusatz von Wasser zuerst zu, bei weiterem Zusatz von Wasser wieder ab; L a n d o l t fand das Maximum des Brechungsindex für die Mischung $C_4H_4O_4 + HO$, während das Maximum der Dichtigkeit der Mischung $C_4H_4O_4 + 2\,HO$ zukommt. Die Propionsäure zeigt bei dem Mischen mit Wasser ein ähnliches Verhalten wie die Essigsäure; das Maximum des Brechungsindex zeigt eine Mischung $C_6H_6O_4 + HO$. Bei Buttersäure und Valeriansäure hingegen bewirkt Zusatz von Wasser sofort ein Kleinerwerden der Brechungsindices. — Ein Gemische gleicher Aeq. Essigsäure und Buttersäure, welches also die Zusammensetzung der Propionsäure hatte, ergab Brechungsindices, welche nicht den arithmetischen Mitteln aus denen der Bestandtheile entsprachen, aber den für die Propionsäure gefundenen nahe kamen.

Auch S a u b e r (2) hat Untersuchungen über die Brechungs- und Zerstreuungsverhältnisse einiger organischen und unorganischen Substanzen veröffentlicht. Wir verweisen bezüglich seiner Messungen der Brechungs- und Zerstreuungsverhältnisse der Lösungen verschiedener Sub-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 34 u. 36. — (2) Pogg. Ann. CXVII, 577.

stanzen und der verschieden concentrirten Lösungen desselben Salzes auf die Abhandlung, und stellen in dem Folgenden nur die für die angegebenen Fraunhofer'schen Linien ermittelten Brechungsindices verschiedener flüssiger organischer Verbindungen zusammen, welche im reinen Zustand untersucht wurden (über die Art der Darstellung ist Nichts Näheres angegeben); die eingeklammerten Zahlen geben die Versuchstemperaturen an.

	B	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Ameisensäure (23,0-21,4°)	1,36241	1,36420	1,36843	1,37360	1,37850	1,38680
Essigsäure (18,0°)	1,37213	1,37379	1,37750	1,38297	1,38745	1,39640
Propionsäure (22,0-20,7°)	1,38131	1,38272	1,38668	1,39179	1,39629	1,40434
Buttersäure (22,0°)	1,38844	1,39012	1,39426	1,39943	1,40418	1,41245
Valeriansäure (21,6°)	1,38920	1,39081	1,39507	1,40046	1,40511	1,41373
Capronsäure (22,8°)	1,40515	1,40697	1,41455	1,41667	1,42161	1,43028
Oenanthylsäure (22,4°)	1,41275	1,41398	1,41871	1,42403	1,42891	1,43766
Essigs. Methyl (23,2°)	1,36473	1,36605	1,36905	1,37421	1,37852	1,38592
Ameisens. Aethyl (23,2°)	1,34696	1,34837	1,35189	1,35678	1,36104	1,36830
Cyanäthyl (23,6-22,8°)	1,36255	1,36392	1,36741	1,37206	1,37655	1,38419
Bromäthyl (25,4°)	1,41382	1,41637	1,42121	1,42886	1,43488	1,44696
Jodäthyl (23,0-23,2°)	1,49200	1,49546	1,50437	1,51659	1,52760	1,53879
Salpeters. Aethyl (23,8-24,0°)	1,37683	1,37834	1,38279	1,38897	1,39432	1,40403
Toluol (24,4-24,2°)	1,47440	1,47756	1,48650	1,49796	1,50922	1,52952
Benzol (23,4-23,0°)	1,47955	1,48283	1,49237	1,50450	1,51592	1,53720
Nitrobenzol (21,8-22,0°)	1,51999	1,52478	1,53820	1,55712	1,57511	1,59548
Salicylige Säure (23,8°)	1,53623	1,54184	1,55829	1,58141	1,60440	

Spectral-Analyse.

Ueber die Spectral-Analyse sind auch 1862 zahlreiche Mittheilungen veröffentlicht worden. Wir stellen sie, und die zunächst damit in Verbindung stehenden Veröffentlichungen über das Sonnenspectrum in dem Folgenden zusammen.

A. Weiſs (1) veröffentlichte Beobachtungen über die Fraunhofer'schen Linien bei tiefem Stande der Sonne und dunstfreier Atmosphäre. Janssen (2) machte Mittheilungen darüber, daſs dunkele Linien im Spectrum allerdings durch Absorption von Licht in der Erd-Atmosphäre

(1) Pogg. Ann. CXVI, 191; Phil. Mag. [4] XXIV, 407. Vgl. Draper in Phil. Mag. [4] XXV, 343. — (2) Compt. rend. LIV, 1280.

hervorgebracht werden; S. Merz (1) über die dunkelen Linien in den Spectren verschiedener Sterne und über die Anwendung großer Prismen zur Auflösung dunkeler Streifen des Sonnenspectrums in einzelne Linien; Angström (2) über die Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum, die Coïncidenz solcher Linien mit den hellen Linien in den Spectren verschiedener Metalle und die Schlußfolgerungen auf das Vorkommen dieser Metalle in der Sonne. Spectral-Analyse.

Allgemeinere Darlegungen der Spectral-Analyse gaben Jamin (3), W. A. Miller (4) und Roscoe (5), letztere zugleich mit geschichtlichen Betrachtungen der bezüglichen Entdeckungen.

Verschiedene Constructionen von Spectroscopen beschrieb Janssen (6); einen kleinen Spectralapparat zum Gebrauch in Laboratorien beschrieben Kirchhoff und Bunsen (7), vereinfachtere solche Apparate A. Waugh (8) und E. Heuer (9); O. N. Rood (10) machte eine Mittheilung über die Anwendung und Construction von Schwefelkohlenstoff-Prismen zu Spectral-Untersuchungen.

Alex. Mitscherlich (11) beschrieb eine Vorrichtung, um eine durch eine flüchtige Substanz gefärbte Flamme längere Zeit constant zu erhalten (aus einem passend geformten Gläschen saugt ein aus dünnstem Platindraht bestehender Bündel die Lösung der Substanz, in dem Maſs

(1) Pogg. Ann. CXVII, 654. Vgl. Rood in Sill. Am. J. [2] XXXV, 356. — (2) Pogg. Ann. CXVII, 290; Phil. Mag. [4] XXIV, 1. — (3) J. pharm. [3] XLII, 9. — (4) Pharm. J. Trans. [2] III, 399; Chem. News V, 201, 214; Chem. Centr. 1862, 321. — (5) Chem. News V, 218, 261, 287. — (6) Compt. rend. LV, 576; Chem. News VII, 40. — (7) Zeitschr. anal. Chem. I, 139. — (8) Pharm. J. Trans. [2] III, 426. — (9) Arch. Pharm. [2] CX, 233. — (10) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 299; vgl. daselbst XXXV, 346. — (11) J. pr. Chem. LXXXVI, 13; Pogg. Ann. CXVI, 499; Chem. Centr. 1862, 604; Zeitschr. anal. Chem. I, 455; Chem. News VII, 99; Bull. soc. chim. 1862, 108; Rép. chim. pure V, 19; Sill. Am. J. [2] XXXIV, 403.

Spectral-Analyse.

als diese sich in der Flamme verflüchtigt, in die letztere; um die Capillarität des Platinbündels wirksam zu erhalten, wird der Lösung essigs. Ammoniak zugesetzt, welches auch bei seinem Verbrennen durch Herumwerfen der Substanz eine constante und intensive Flamme erzeugt); ferner, wie man in einfacher Weise zwei Flammen gleichzeitig, aber getrennt und so, dafs das Spectrum der einen über dem der andern erscheint, untersuchen kann. Zur Steigerung der Intensität der Spectren von Metallen wendet Crookes (1) die chlors. Salze der letzteren an, welche Er in die nicht leuchtende Gasflamme bringt. Wolf und Diacon (2) bringen, um eine, eine flüchtige Substanz enthaltende Flamme als Lichtquelle für die Spectralanalyse zu erhalten, die Substanz in eine gekrümmte Röhre, welche von Wasserstoff durchströmt und bis zum Verdampfen der Substanz erhitzt wird; die Flamme des mit Dampf beladenen Wasserstoffs hat ein sehr intensives Licht (dies kann noch durch Einblasen von Sauerstoffgas in die Flamme gesteigert werden) und giebt sehr scharfe und lange constant zu erhaltende Spectren. Debray (3) empfiehlt, um gefärbte Flammen von solcher Intensität herzustellen, dafs die von ihnen hervorgebrachten Spectren auf einen Schirm geworfen werden können, die flüchtigen Metallverbindungen (auf einem Kohlestift) in die Flamme des Knallgasgebläses zu bringen. Roscoe und Clifton (4) brachten zur Untersuchung der Spectren verschiedener Metalle Stückchen flüchtiger Salze derselben zwischen die zwei Platinelectroden eines starken, in seiner Wirkung durch Ein-

(1) Chem. News V, 234; Zeitschr. anal. Chem. I, 461. — (2) Compt. rend. LV, 334; Instit. 1862, 280; Rép. chim. pure IV, 389; J. pr. Chem. LXXXVIII, 67; Chem. Centr. 1863, 152; Chem. News VI, 304. — (3) Compt. rend. LIV, 169; Instit. 1862, 26. Die genauere Beschreibung des Apparates, auch zur Hervorbringung des Drummond'schen Lichtes um mittelst desselben die Streifen in Metallspectren umzukehren, Ann. ch. phys. [3] LXV, 331. — (4) Chem. News V, 233; Zeitschr. anal. Chem. I, 461.

schaltung einer Leydner Flasche verstärkten Inductions- Spectral-Analyse. apparates. Ueber die Anwendung der recurrenten electrischen Ströme zur Darstellung von Gasspectren hat Plücker (1) Mittheilungen gemacht.

Nach Fizeau's (2) Beobachtungen zeigt sich, wenn man Natrium an der Luft verbrennen läſst und das dabei entwickelte Licht spectroscopisch untersucht, bei beginnendem Verbrennen des Metalls die characteristische Natriumlinie hell auf dunklem Grund, aber so wie die Verbrennung lebhafter wird, tritt diese helle Linie zurück und es kommt dafür ein Spectrum zum Vorschein, welches vom Roth bis zum Violett continuirlich ist mit Ausnahme Einer dunklen Linie, welche nun deutlich an der Stelle jener hellen (bei D) sich zeigt.

J. P. Cooke (3) hat einige Angaben darüber gemacht, wie sich bei Anwendung guter Spectralapparate gewisse helle Streifen in Metallspectren als helle, von dunkelen Linien durchzogene Räume darstellen.

Es war schon früher (4) von Kirchhoff und Bunsen hervorgehoben worden, daſs unter verschiedenen Umständen, und namentlich je nach der Temperatur der als Lichtquelle dienenden gefärbten Flamme das Spectrum desselben Metalls, was das Intensitätsverhältniſs und das Sichtbarsein einzelner heller Linien betrifft, ein verschiedenes sein kann. Die Zahl der Beobachtungen, welche den Einfluſs der Temperatur auf das Auftreten heller Linien in Metallspectren beweisen, ist jetzt noch vergröſsert worden. So beobachteten Wolf und Diacon (5) bei der Spectraluntersuchung einer, Natriumdampf enthaltenden Wasserstoffflamme das Auftreten von noch fünf hellen

(1) Pogg. Ann. CXVI, 27. — (2) Compt. rend. LIV, 493; Instit. 1862, 81; Pogg. Ann. CXVI, 492; Chem. News V, 150. Vgl. Gibbs' Bemerkungen in Sill. Am. J. [2] XXXV, 414. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 299. — (4) Jahresber. f. 1860, 600; f. 1861, 42. — (5) In der S. 28 angef. Abhandl.

Spectral-Analyse.

Linien aufser der gewöhnlichen Natronlinie (eine liegt näher nach dem rothen, vier näher nach dem violetten Ende des Spectrums, als die Linie D), und wenn noch mehr Natriumdampf in der Flamme ist, zeigt sich aufserdem noch ein grüner heller Streifen. Sie haben ferner Angaben gemacht über eine gröfsere Zahl von Linien, welche in dem in gleicher Weise hervorgebrachten Kaliumspectrum auftreten; ferner über die in dem (durch die Flamme von Wasserstoffgas, in welchem Chlorlithium in der S. 28 angegebenen Weise verflüchtigt war, hervorgebrachten) Lithiumspectrum sich zeigenden Linien, unter welchen Sie die schon im vorigen Jahresber., S. 42 erwähnte blaue Linie gleichfalls fanden. — Auch Roscoe und Clifton (1) fanden bei der Untersuchung der Spectren von Calcium, Strontium und Baryum, wenn Verbindungen dieser Metalle bei der hohen Temperatur intensiver electrischer Funken verflüchtigt wurden (vgl. S. 28), Linien, welche nicht wahrnehmbar sind, wenn als Lichtquelle eine Leuchtgasflamme, in welcher sich jene Verbindungen verflüchtigen, angewendet wird. Aehnliche Beobachtungen hat auch Crookes (2) veröffentlicht.

Wolf und Diacon (3) fanden für das Spectrum einer natriumhaltigen Flamme immer dieselben hellen Linien, mochte zur Hervorbringung der Flamme metallisches Natrium oder eine Natriumverbindung im Wasserstoffstrome verflüchtigt oder auch das Natrium als Electrode eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparats angewendet und der Funkenstrom als Lichtquelle benutzt sein (4). Auch Debray (5) bestätigte für Kupfer und für Blei das gleiche Auftreten der hellen Linien bei gleicher Intensität der Spectren, mag als Lichtquelle der zwischen Stücken eines Metalls

(1) In der S. 28 angef. Abhandl. — (2) In der S. 28 angef. Abhandl. — (3) In der S. 28 angef. Abhandl. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 600. — (5) In der ausführlicheren S. 28 citirten Abhandl.

überschlagende electrische Funken oder eine Flamme dienen, welche eine flüchtige Verbindung desselben Metalls enthält. Spectral-Analyse.

Nach Alex. Mitscherlich (1) erhält man von dem Licht einer farblosen Gasflamme, in welche auf die S. 27 f. angegebene Art eine Lösung von essigs. Baryt und essigs. Ammoniak gebracht wird, das gewöhnliche Baryumspectrum, aber an der Stelle desselben tritt ein anderes, nur zwei grüne Linien zeigendes Spectrum auf, wenn man gleichzeitig auch Salzsäure in die Flamme bringt; das letztere Spectrum erhielt Er auch, wenn Er eine Mischung von 1 Th. concentrirter Chlorbaryumlösung, 20 Th. Chlorammoniumlösung und 20 Th. 20procentiger Salzsäure in die Flamme treten liefs. Wenn in der letzteren Weise (unter Zusatz von Chlorammonium und Salzsäure) mit Chlorstrontium und Chlorcalcium operirt wurde, so zeigten sich auch Spectren, die von den gewöhnlichen Spectren dieser Metalle sehr verschieden, doch selten von ihnen ganz frei zu erhalten waren. Mitscherlich schliefst, die Spectren der Metalle der alkalischen Erden seien verschieden von den Spectren der Chlorverbindungen derselben. Er stellte noch Versuche mit mehreren anderen Körpern, namentlich auch verschiedenen Kupferverbindungen an; wir heben hier nur hervor, dafs nach Ihm gewisse Spectrallinien Einer Substanz durch das gleichzeitige Einbringen einer anderen Substanz in die Flamme zum Verschwinden gebracht werden können, wie z. B. die blaue Chlorstrontiumlinie durch Kupferchlorid-Chlorammonium. Chlorkalium und Chlornatrium als unzersetzte Verbindungen geben nach Mitscherlich kein Spectrum; das von einer Chlorkalium enthaltenden Flamme gelieferte Spectrum verschwindet, sobald man noch Salzsäure und Chlorammoniumlösung in die Flamme treten läfst, und bei Anwendung einer Mischung

(1) In der S. 27 angef. Abhandl.

Spectral-Analyse.

von 1 Th. Chlorkalium mit 10 Th. concentrirter Chlorammoniumlösung und 10 Th. Salzsäure zeigt sich auch kein Kaliumspectrum; wird getrocknetes Chlornatrium in einer, beiderseits mit Glasplatten geschlossenen Porcellanröhre zum starken Rothglühen erhitzt, so zeigen weder die glühenden Chlornatriumdämpfe, noch Licht, das durch die Röhre ging, bei der spectroscopischen Betrachtung die Natriumlinie. — Mitscherlich betrachtet es als durch diese Versuche bewiesen, daſs die Metalle weder überhaupt in allen Verbindungen ein Spectrum geben, noch in den Verbindungen, die ein Spectrum haben, stets dasselbe zeigen, sondern daſs das Spectrum davon abhängig ist, ob das Metall selbst dasselbe hervorbringt, oder welche Verbindung erster Ordnung es erzeugt; Er hält ferner den Schluſs für gerechtfertigt, daſs jede Verbindung erster Ordnung, wenn sie ein, ihr im unzersetzten Zustand zukommendes Spectrum hat, ein eigenes Spectrum zeigt. Ob die gewöhnlichen Spectren der Metalle durch diese im freien Zustand oder durch die Sauerstoffverbindungen derselben hervorgebracht werden, suchte Mitscherlich durch folgende Versuche zu entscheiden : Als in einer, beiderseits mit Glasplatten verschlossenen Porcellanröhre Natron oder kohlens. Natron bis zum Rothglühen erhitzt und das von den Dämpfen in der Röhre ausgehende, wie auch das durch sie hindurchgehende Licht spectroscopisch untersucht wurde, zeigte sich weder die helle noch die dunkele Natriumlinie; aber als Natrium in einer solchen Röhre zum schwachen Rothglühen erhitzt wurde, zeigte das von den Dämpfen ausgehende Licht die Natriumlinie hell, das durchfallende Licht dieselbe Linie dunkel. Hiernach bringe in den durch Natriumverbindungen erzeugten Flammen freies Natrium die characteristische Linie hervor, und da Natrium fast die gröſste Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, sei anzunehmen, daſs alle Spectren, die durch Sauerstoffverbindungen der Metalle hervorgebracht werden, die Spectren der Metalle selbst sind. Daraus, daſs Natrium im freien Zu-

stand in der Sonnenatmosphäre vorkomme, folgert Er noch weiter, dafs kein freier electronegativer Körper wie Sauerstoff, Schwefel o. a. in dieser Atmosphäre enthalten sei (1) und überhaupt nicht so viel von demselben, um alles Natrium zu binden, und dafs also alle Metalle, die durch Natrium aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden, in der Sonnenatmosphäre im freien Zustand enthalten seien. Andrerseits lasse sich aus dem Fehlen der Linien eines Metalls im Sonnenspectrum nicht auf die Abwesenheit desselben in der Sonnenatmosphäre schliefsen, da hier ein Metall (Lithium z. B.) mit einem einfachen Körper verbunden sein könne, ohne dafs diese Verbindung ein Spectrum zu geben brauche. Spectral-Analyse.

Ueber Untersuchungen von W. A. Miller (2), Stokes (3) und T. R. Robinson (4), welche die durch electrische Funken, die zwischen verschiedenen Metallen überschlagen, hervorgebrachten Spectren zum Gegenstand haben, liegen bis jetzt nur kurze Anzeigen vor.

Das Licht des, in Fluorsilicium- und in Fluorborongas überschlagenden electrischen Funkens zeigt nach Seguin (5) bei der spectroscopischen Untersuchung eine blaue Linie, welche Er als dem Fluor zugehörig betrachtet. — Attfield (6) hat die hellen Linien in den Spectren der wenig leuchtenden Flammen untersucht, welche mit Luft gemengte Kohlenwasserstoffe geben; Er fand ähnliche Resultate wie Swan (7), beobachtete jedoch eine gröfsere

(1) Vgl. Gibbs' Bemerkung Sill. Am. J. [2] XXXIV, 404. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 159. — (3) Daselbst 166. — (4) Daselbst 202. — (5) Compt. rend. LIV, 933; Chem. News VI, 282. Das Fluorsiliciumgas erleidet für sich durch Inductionsfunken, welche in ihm zwischen Platindrähten überspringen, keine merkliche Zersetzung. Mit Wasserstoffgas gemischt wird das Fluorsilicium wie auch das Fluorboron durch electrische Funken zersetzt; die Art der Zersetzung ist durch Seguin nicht genauer festgestellt worden. — (6) Phil. Trans. f. 1862, 221; Pharm. J. Trans. [2] IV, 307. — (7) Vgl. Zamminer's Jahresber. für Physik f. 1856, 124.

Spectral-Analyse.

Zahl von Linien. Er betrachtet diese Linien als das Spectrum des glühenden Kohlenstoffdampfes bildend; die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel gaben, abgesehen von den gleichzeitig auftretenden Spectren dieser Elemente, dieselben hellen Linien.

Ueber die violette Färbung, welche mehrere Chloride der Flamme mittheilen, hat Gladstone (1) Beobachtungen veröffentlicht.

Für eine grofse Zahl gefärbter Lösungen hat Brewster (2) seine Beobachtungen darüber mitgetheilt, wie das Spectrum des durch sie hindurchgegangenen Lichtes von dem Sonnenspectrum verschieden ist. Ueber die von Gladstone (3) entdeckten schwarzen Streifen, welche sich in dem Spectrum des durch eine verdünnte Lösung von salpeters. Didym gegangenen Lichtes zeigen, hat O. N. Rood (4) Beobachtungen veröffentlicht; Er zählte in diesem Spectrum 12 deutliche schwarze Linien von verschiedener Breite.

Chemische Wirkungen der Electricität.

A. C. und E. Becquerel (5) haben Mittheilungen gemacht über die electrochemische Reduction mehrerer Metalle unter Anwendung sehr schwacher electrischerStröme. Mittelst so schwacher Ströme, dafs jede stürmische Ausscheidung vermieden wird, lassen sich in cohärenten Massen auch erhalten : *Kobalt* aus concentrirter Chlorkobaltlösung

(1) Phil. Mag. [4] XXIV, 417; Chem. News VII, 67; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXXV, 412. — (2) Phil. Mag. [4] XXIV, 441; Instit. 1863, 93. — (3) Jahresber. f. 1857, 70 u. 568. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 129; Pogg. Ann. CXVII, 350; Instit. 1862, 356. Vgl. Erdmann's im Jahresber. f. 1861, 43 erwähnte Beobachtungen. — (5) Compt. rend. LV, 18; Instit. 1862, 221; N. Arch. ph. nat. XV, 59; Rép. chim. pure IV, 321; Ann. Chem. Pharm. CXXIV, 311; J. pr. Chem. LXXXVI, 503; Chem. Centr. 1862, 772; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 478; Dingl. pol. J. CLXV, 373.

Chemische Wirkungen der Electricität.

(die freie Säure ist, und bei länger dauernder Operation wiederholt, mit Ammoniak zu neutralisiren; das Kobalt scheidet sich mit glänzend weifser Farbe aus; das ausgeschiedene Kobalt ist hart und brüchig, aber nach dem Ausglühen in Wasserstoffgas läfst es sich hämmern und bearbeiten), *Nickel* aus dem schwefels. Salz (dessen Lösung man zur Neutralisation der überschüssigen Säure Alkali, am Besten Ammoniak, zusetzt) oder aus der ammoniakalischen Lösung des schwefels. Nickeloxydul-Ammoniaks (das sich ausscheidende Nickel ist glänzend weifs, sehr schwach ins Gelbliche spielend), *Gold* aus möglichst neutraler concentrirter Goldchloridlösung (unter Anwendung eines Goldstreifens als positive Electrode), *Silber* aus sehr concentrirter und möglichst neutraler Lösung (die Anwendung eines Silberstreifens als positive Electrode ist nothwendig), *Platin* aus neutraler concentrirter Lösung (dies Metall in cohärenten Massen sich ausscheiden zu lassen, ist am Schwierigsten; man nimmt als negative Electrode einen Platindraht, an welchem sich das Metall gewöhnlich in warzigen Massen abscheidet).



Unorganische Chemie.

Sauerstoff. J. H. Pepper (1) hat das Verfahren von Webster, Sauerstoffgas durch Glühen eines Gemenges von 1 Th. Natronsalpeter und 2 Th. rohen Zinkoxydes darzustellen, einer eingehenden Prüfung unterzogen. Wir können hier auf die Details der Abhandlung, in welcher auch die bei dem neuen Verfahren angewandten Apparate beschrieben sind, nicht näher eingehen.

W. Heldt (2) hat eine Schrift : „die fundamentalen Eigenschaften des Sauerstoffs und Wasserstoffs“ veröffentlicht, worin Er die Annahme der Existenz des Ozons wie des Antozons verwirft. Die Abhandlung läfst einen gedrängten Auszug nicht zu und wir müssen uns daher mit der Verweisung auf dieselbe begnügen.

Verbrennung. Wir haben im vorigen Jahresberichte S. 89 die Untersuchungen mitgetheilt, welche Frankland über den Einflufs, welchen die Veränderungen des atmosphärischen Drucks auf die Verbrennungserscheinungen äufsern, ausgeführt hat. Es hatte sich für die Verbrennung der s. g. Zeitzündruthen, welche in einem geschlossenen Cylinder, dessen Luftinhalt beliebig verdünnt werden konnte, aus-

(1) Chem. News VI, 218; Dingl. pol. J. CLXVII, 39; vgl. auch Sill. Am. J. [2] XXXV, 283. — (2) Im Ausz. Chem. Centr. 1862, 695.

führt wurde, das Resultat ergeben, dafs bei Zeitzündern die Zunahmen der Verbrennungszeit proportional den Abnahmen im Drucke des umgebenden Mediums sind. Da nun bei Frankland's Versuchen vom Anfange bis zum Ende der Verbrennung einer Zündruthe der Druck nothwendigerweise sich etwas verändern mufste, und aufserdem die kleinen Raumverhältnisse, in welchen die Verbrennung vor sich ging, dieselbe beeinflussen konnten, so hat L. Dufour (1) die Untersuchung desselben Gegenstandes aufgenommen, die Verbrennungsdauer der Zündruthen aber in freier Luft an verschieden hochgelegenen Orten der Alpen beobachtet. Die fünf Reihen von Verbrennungsversuchen, welche unter einem Druck zwischen 730^{mm} und 538^{mm} vorgenommen wurden, bestätigten vollkommen die Richtigkeit des oben erwähnten, auch von Frankland gefundenen Gesetzes. — Untersuchungen über die Verbrennung von Gasen in geschlossenen Gefäfsen sind von P. Demondésir und Th. Schlösing (2) veröffentlicht worden; wir verweisen auf die Abhandlung. Verbrennung.

Untersuchungen, welche Bianchi (3) über die Verbrennung des Schiefspulvers im luftleeren Raume und in verschiedenen Gasarten angestellt hat, haben die folgenden Resultate ergeben. Wird gewöhnliches Pulver, Sprengpulver u. s. w., gekörnt oder in Kuchen in einem verhältnifsmäfsig grofsen leeren Raum plötzlich einer Hitze von mehr als 2000^0 ausgesetzt, so brennt es nur langsam und nicht mit derselben Lebhaftigkeit wie an der Luft ab; bringt man es dagegen in einem Pistolenlauf eingeschlossen in den leeren Raum und entzündet es mittelst eines rothglühenden Platindrahtes oder besser mittelst eines Zündhütchens, so verbrennt es fast eben so schnell wie an der Luft. Die Verbrennung

(1) N. Arch. ph. nat. XV, 185; kürzere Mittheilung in Compt. rend. LV, 796; Instit. 1862, 389; Phil. Mag. [4] XXV, 156. — (2) Instit. 1862, 178. — (3) Compt. rend. LV, 97; Instit. 1862, 230; Rép. chim. appliquée IV, 348; Phil. Mag. [4] XXIV, 407; J. pr. Chem. LXXXIX, 250.

der Schiefsbaumwolle geht ohne jede Lichterscheinung vollkommen, aber langsam und schichtenweise von Statten, wobei die der Wärmequelle zunächst liegenden Schichten zuerst verbrennen. Die Producte der Verbrennung sind nicht dieselben, wie die in der Luft. Die Verbrennung des Pulvers geht fast mit derselben Lebhaftigkeit wie in der Luft in Stickstoff, Kohlensäure und anderen, zur Unterhaltung der Verbrennung ungeeigneten Gasen vor sich.

Oxydationserscheinungen.

E. Lenssen und J. Löwenthal (1) haben über die Wirkungen des im Wasser gelösten Sauerstoffs bei Oxydations- und Reductionsanalysen eine ausführliche Untersuchung veröffentlicht. Es ist eine bekannte Thatsache, dafs bei s. g. Oxydationsanalysen in gewissen Fällen der vom Wasser absorbirte, freie Sauerstoff störend einwirkt, wie es z. B. bei der Titrirung des Zinnoxyduls durch Chamäleon stattfindet; während in anderen Fällen, wie beim Messen des Eisenoxyduls mit demselben Reagens, der freie Sauerstoff keinen Antheil an der Oxydation nimmt. Nach den Verff. zerfallen alle Oxydationen, wie sie bei Oxydationsanalysen vorkommen, in solche, bei welchen der freie Sauerstoff absolut unthätig ist, und in Oxydationen, bei welchen der freie Sauerstoff in seiner ganzen Masse derartig activ wirkt, dafs man gezwungen ist, eine Metamorphose desselben im Sinne des Schönbein'schen Ozon oder Antozon anzunehmen (Katalyse des Sauerstoffs). Setzt man z. B. zu 1 Liter mit Salzsäure angesäuertem Wasser einige Tropfen verdünnter Chromsäure und fügt nun viel wässerige schweflige Säure hinzu, so entsteht sofort eine, dem absorbirten Sauerstoff des Wassers entsprechende Menge Schwefelsäure. Um eine gegebene Menge in lufthaltendem destillirtem Wasser gelöste Chromsäure bei Gegenwart einer gewissen Menge von Jodkalium vollständig

(1) J. pr. Chem. LXXXVI, 193; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 467; Chem. Centr. 1862, 699; Rép. chim. pure V, 187.

zu reduciren, bedarf man mehr Zinnchlorür, als der Theorie entspricht; der im Wasser gelöste Sauerstoff wird eher absorbirt, als die Reduction der Chromsäure beginnt. Wendet man statt der Zinnlösung eine Lösung von unterschwefligs. Natron zur Reduction an, so wird nur die Hälfte der Chromsäure reducirt; der freie Sauerstoff spielt dabei keine Rolle. Aus diesen Versuchen ging hervor, dafs die Gegenwart des activen Sauerstoffs an die Gegenwart von Zinnsalz geknüpft ist; es blieb indessen noch zu erforschen, ob die Activität des Sauerstoffs auch an die Gegenwart von Jod, Chromsäure und Jodwasserstoff geknüpft sei. Die Verff. haben zur Beantwortung dieser Fragen eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate wir kurz wiedergeben. Wird Zinnchlorür mit Chromsäure bei Gegenwart von Jodwasserstoff oxydirt, so wird die Art der Wirkung bedingt durch die Menge des letzteren. Ist diese so bedeutend, dafs die Chromsäure dadurch ganz zerfällt, so kann eine directe Titrirung des Zinnoxyduls mit Jod stattfinden; der absorbirte Sauerstoff wird hierbei nicht activ, sondern wirkt nur im gewöhnlichen Sinne oxydirend (1). Ist die Jodwasserstoffmenge klein, so dafs eine gewisse Menge Chromsäure daneben bestehen kann, so wird das Zinnchlorür jedenfalls auch durch Chromsäure direct oxydirt und es wird hierdurch der im Wasser absorbirte Sauerstoff sofort activ. Die Quantität der anderen, bei der genannten Oxydation anwesenden Körper ist ebenfalls von Einflufs auf die Quantität des entstehenden activen Sauerstoffs : mit steigender Menge der Chromsäure steigt die des activen Sauerstoffs; mit Erhöhung des indifferenten Sauerstoffs steigt die Menge des activen; kleine Mengen Jodwasserstoff vermindern den activen

Oxydationserscheinungen.

(1) Wird Zinnchlorür bei Gegenwart von viel Jodwasserstoff mittelst Jod gemessen, so wirkt der Sauerstoff stark ein; er wirkt dagegen nicht ein beim Messen von Jod bei Gegenwart von viel Jodwasserstoff mittelst Zinnchlorür.

Oxydationserscheinungen.

Sauerstoff; je mehr Zinnchlorür, um so mehr activer Sauerstoff entsteht verhältnifsmäfsig. — Bei der Oxydation des Zinnoxyduls durch Chromsäure allein wird der absorbirte Sauerstoff bedeutend katalysirt und es ist dabei die Menge der Chromsäure von bedeutendem Einflufs. — Andere Versuchsreihen haben die Resultate gegeben, dafs das Zinnoxydul, wenn es mit übermangans. Kali, Wasserstoffhyperoxyd, Ozon, chloriger Säure und Unterchlorsäure oxydirt wird, den indifferenten Sauerstoff katalysirt. Dies findet dagegen nicht statt bei der Oxydation mittelst Brom, Chlor, unterchloriger Säure, Jodsäure, Eisenchlorid und Kupferchlorid.—Bei der Oxydation der schwefligen Säure durch Jod in saurer Lösung tritt keine Katalysedes Sauerstoffs ein; sobald die Lösung der schwefligen Säure alkalisch wird, wirkt der Sauerstoff sogleich oxydirend. Die schweflige Säure kann nur, wenn sie stark vorwaltet, die Chromsäure völlig zersetzen; eine geringe Menge Chromsäure macht aber schon den absorbirten Sauerstoff des Wassers stark activ, so dafs die entsprechende Menge schweflige Säure oxydirt wird. Dies findet auch bei Zusatz von viel Jodwasserstoffsäure statt, weil bei Anwesenheit von schwefliger Säure die Chromsäure den Jodwasserstoff nicht mehr zersetzt. Bei der Oxydation der schwefligen Säure durch Uebermangansäure wird der Sauerstoff katalysirt, aber nicht wenn Jodwasserstoff zugegen ist. Bei der Oxydation der schwefligen Säure durch chlorige Säure, Unterchlorsäure, unterchlorige Säure, Wasserstoffhyperoxyd, Chlor, Brom und Ozon wird der Sauerstoff nicht katalysirt. — Bei der Einwirkung von Oxydationsagentien auf Schwefelwasserstoff wird der Sauerstoff niemals activ. Oxydirt man Zinnchlorür oder schweflige Säure durch eine Auflösung von Bleihyperoxyd (1), so wird der indifferente Sauerstoff nicht erregt.

(1) Diese Lösung läfst sich leicht darstellen durch Digeriren von starker Essigsäure mit Mennige, oder durch Schütteln von gesättigter Kochsalzlösung mit wenig Salzsäure und Bleihyperoxyd.

Allotropische Zustände des Sauerstoffs.

Schönbein (1) hat verschiedene neue Thatsachen mitgetheilt, welche die Beweise der Existenz dreier verschiedener allotropen Zustände des Sauerstoffs vermehren sollen. Während mit schwefels. Manganoxydul befeuchtetes Papier sich in Ozon rasch bräunt, zeigt das aus Baryumhyperoxyd mittelst Schwefelsäure freigemachte, antozonhaltende Sauerstoffgas dies Verhalten nicht nur nicht, sondern es wird auch ein in der Ozonatmosphäre gebräuntes Papier durch Antozon wieder gebleicht, besonders rasch, wenn der Streifen mit schwach schwefelsaurem Wasser befeuchtet wurde : es wird also dabei das in dem Ozon gebildete Manganhyperoxyd wieder zu schwefels. Salz reducirt. Ein weiteres Unterscheidungsmittel des Ozons und Antozons besteht in ihrem Verhalten gegen Uebermangansäure. Während letzteres die Lösung derselben entfärbt, so wird sie durch Ozon unter Bildung von Manganhyperoxydhydrat gebräunt (2). Bringt man einen Streifen Papier, welcher mit basisch-essigs. Bleioxyd getränkt ist, in ozonisirten Sauerstoff, so wird jener allmälig durch die Bildung von Bleihyperoxyd vollständig gebräunt; bringt man den Papierstreifen alsdann in ein Gefäfs, in dem aus Baryumhyperoxyd Sauerstoff entbunden wird, so tritt ebenfalls eine Reduction des Bleihyperoxyds ein. Während sich Ozon gegen Chromsäure indifferent verhält, ist der antozonhaltende Sauerstoff im Stande, eine verdünnte, schwefelsäurehaltende Lösung der Säure zu schwefels. Chromoxyd zu reduciren (3). Nach Schönbein gehören die genannten reducirbaren Sauerstoffverbindungen

(1) J. pr. Chem. LXXXVI, 65; im Ausz. Chem. Centr. 689, 691, 692; N. Arch. ph. nat. XIV, 164; Ann. ch. phys. [3] LXVII, 498; Phil. Mag. [4] XXIII, 466. — (2) Zu diesen Versuchen bringt man am besten ein mit Uebermangansäure oder übermangans. Kali (beide schwach durch Schwefelsäure angesäuert) getränktes Bimssteinstückchen in die betreffenden Gase. — (3) Auch hierbei bedient man sich eines mit der Säure getränkten Bimssteinstückchens.

Allotropische Zustände des Sauerstoffs.

der Klasse der Ozonide an ($MnO + \ominus$, $PbO + \ominus$, $Mn_2O_2 + 5\ominus$, $Cr_2O_3 + 3\ominus$), welchen ihr $\ominus$ durch $\oplus$ (aus $BaO + \oplus$ abgeschieden) eben so leicht, wie durch leichtoxydirbare Substanzen entzogen werden kann. — Im vorigen Jahresberichte S. 98 ist bereits mitgetheilt, daſs nach Schönbein das im Wölsendorfer Fluſsspath frei vorkommende, wie das bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Baryumhyperoxyd in geringer Menge auftretende Antozon sich mit Wasser sofort zu Wasserstoffhyperoxyd verbinden kann. Schönbein empfiehlt, um diese Bildung rasch und einfach in Vorlesungen zeigen zu können, in einem Stöpselgläschen, dessen Boden mit Schwefelsäuremonohydrat bedeckt ist und in welches man nach und nach reinstes Baryumhyperoxyd eingetragen, einen mit Wasser getränkten Streifen Flieſspapier aufzuhängen, welcher dann nach einigen Minuten schon so viel Wasserstoffhyperoxyd enthält, daſs man nach dem Auswaschen desselben mit Wasser in diesem die Anwesenheit jenes mit Jodkaliumstärkekleister und Eisenvitriollösung nachweisen kann. — Schönbein hat unter Anführung gröſstentheils bekannter Erscheinungen weiter gezeigt, daſs die allotropen Zustände in einander übergehen können, und daſs es gewisse Körper giebt, welche eine solche Zustandsveränderung zu veranlassen fähig sind.

Ozon.

Es ist Schönbein (1) gelungen, auf chemischem Wege den ozonisirten Sauerstoff aus einem Ozonid abzutrennen. Während nämlich die blaurothe Lösung des übermangans. Kalis in verdünnter Schwefelsäure durch alle Antozonide, daher auch durch das Baryumhyperoxyd, unter lebhafter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung schwefels. -Manganoxyduls und -Baryts zersetzt wird, entwickelt sich beim Eintragen von Baryumhyperoxyd in die olivengrüne Lösung des übermangans. Kali's in

(1) Vgl. die S. 41 angef. Abhandl.

Schwefelsäure (1) von 1,85 spec. G. ein Gas, welches den Geruch und alle anderen Eigenschaften des Ozons zeigt (2). Wie das auf anderen Wegen erhaltene Ozon wirkt es starkreizend auf die Schleimhäute, polarisirt Platin kräftig negativ, zerstört schon bei gewöhnlicher Temperatur alle organischen Farbstoffe, verbrennt Pyrogallussäure bei längerer Einwirkung vollständig zu Kohlensäure und Wasser, oxydirt Anilin (3), Hämatoxylin, Silber, Blei, Manganoxydulsalze, zersetzt Jodmetalle, Schwefelmetalle u. s. w. Das in der oben angegebenen Weise erhaltene Gas ist jedoch kein reines Ozon, sondern ein Gemenge von wenig desselben mit neutralem Sauerstoff. Die Frage, wie es kommt, dafs neben dem gewöhnlichen auch noch ozonisirter Sauerstoff gerade nur bei der Einwirkung des Baryumhyperoxydes auf die olivengrüne Lösung des übermangans. Kali's auftritt, ist nicht erklärt und wir verweisen bezüglich der Vermuthungen, welche Schönbein über den Vorgang ausspricht, auf die Abhandlung. Ozon.

(1) Bei der Auflösung des übermangans. Kali's in kaltem Vitriolöl findet scheinbar keine Einwirkung statt; hängt man indessen in einiger Entfernung der Lösung einen weifsen Papierstreifen auf, so bemerkt man, dafs sich derselbe nach und nach röthet und dann bräunt. Bedeckt man den Boden eines 6'' hohen und 2'' weiten Glascylinders mit der Lösung, so entsteht nach einiger Zeit an den oberen Wandungen ein dunkel gefärbter Anflug, während man gleichzeitig einen schwachen, eigenthümlichen, nicht ozonartigen Geruch wahrnimmt. Ein in dem Gefäfs aufgehängter Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapiers bläut sich allmälig stark; der Anflug selbst löst sich in Wasser mit röthlicher Farbe, wird nach und nach braun und unlöslich und verhält sich nun wie Manganhyperoxyd. Schönbein nimmt an, die Uebermangansäure sei schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und dies verursache das Auftreten des erwähnten Geruchs, wie des sich bildenden gefärbten Anflugs. — Die Lösung des übermangans. Kali's in verdünnter Schwefelsäure zeigt das beschriebene Verhalten nicht. — (2) Es entsteht hierbei anfänglich kein schwefels. Manganoxydul, sondern das Oxydsalz, welches durch weiteres Baryumhyperoxyd zu Oxydulsalz reducirt wird. — (3) Chemisch reines Anilin verhält sich gegen gewöhnlichen Sauerstoff völlig indifferent und bräunt sich daher auch bei längerem Stehen an der Luft nicht im Mindesten.

Ozon.

R. Böttger (1) bemerkt anläfslich der vorstehenden Mittheilung Schönbein's, dafs Er schon vor zwei Jahren (2) gezeigt habe, wie man durch die Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf übermangans. Kali eine lange andauernde Ozonquelle erhalten könne. Zwei Theile staubtrockenes übermangans. Kali werden in einer Flasche mit 3 Th. Schwefelsäurehydrat übergossen, worauf es dann leicht ist, den starken Ozongehalt der in der Flasche enthaltenen Luft mittelst der bekannten Reagentien nachzuweisen. Es ist zur Bildung des Ozons die Anwendung des Baryumhyperoxyds gar nicht nöthig. — Böttger macht bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, wie Er ebenfalls schon früher in dem Gemisch von Schwefelsäure und übermangans. Kali das stärkste bekannte Oxydationsmittel gefunden habe, welches in Berührung mit Aether, Alkohol, sämmtlichen ätherischen Oelen wie sonstigen brennbaren Stoffen, dieselben sofort entzünde und Schwefelblumen unter explosionsartigem Geräusch sofort in Schwefelsäure verwandele.

C. Kosmann (3) hat in Strafsburg, wie in einiger Entfernung von dieser Stadt vergleichende Versuche über die Einwirkung der Luft, wie auch des von den Pflanzen ausgeathmeten Gases auf das Schönbein'sche ozonometrische Papier angestellt. Es hat sich dabei ergeben, dafs die Pflanzen an ihren grünen Theilen ozonisirten Sauerstoff ausathmen und zwar auf dem Lande mehr als in der Stadt; im Inneren der Blumenkronen tritt kein ozonisirter Sauerstoff aus. In der Stadt ist der Ozongehalt der Luft in der Nacht bedeutender als am Tage, auf dem Lande ist das Verhältnifs umgekehrt. In den Wohnzimmern ist der

(1) Aus Nr. 191 der neuen Frankfurter Zeitung in J. pr. Chem. LXXXVI, 377; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 689; Rép. chim. pure V, 3. — (2) Jahresber. des physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. 1859—1860; Bericht der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Königsberg, S. 110. — (3) Compt. rend. LV, 731; Instit. 1862, 375.

Sauerstoff im Allgemeinen nicht ozonisirt. — W. Heldt (1) hat auf die verschiedenen Ursachen aufmerksam gemacht, welche die Jodkaliumstärke nur als ein sehr trügerisches Reagens auf Ozon erscheinen lassen. Wir heben hier nur hervor, dafs nach Heldt sowohl fixe, als flüchtige organische Säuren das Gemisch von Stärkmehl und Jodkalium bräunen.

Auf eine Abhandlung von W. Beetz (2) über die Farbe des Wassers, besonders über einige physikalische Erscheinungen, welche an den farbigen Wassern beobachtet worden sind, können wir hier nur verweisen. — Dasselbe müssen wir bezüglich einer Mittheilung von Tyndall (3), worin die Verschiedenheit der Farbe des Wassers durch den Gehalt desselben an sehr kleinen festen Partikelchen, welche eine verschiedene Reflectirung des Lichtes bedingen, erklärt wird, thun. Wasserstoff. Wasser.

Experimentale Untersuchungen über die Verdampfung und über die Absorption von Wasserdampf hat Th. Tate (4) veröffentlicht; W. Knop (5) eine vorläufige Mittheilung über Regelmäfsigkeiten der Condensation des Wasserdampfs in porösen Körpern. Wir verweisen auf die unten citirten Aufsätze.

Ueber das specifische Gewicht des Eises und die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren sind Untersuchungen von L. Dufour (6) und von Duvernoy (7) bekannt gemacht worden. — Dufour hat das Resultat seiner früheren (8) Untersuchungen bestätigt durch neue, nach demselben Princip angestellte Versuche unter Anwendung einer,

(1) Chem. Centr. 1862, 886. — (2) Pogg. Ann. CXV, 137; N. Arch. ph. nat. XIV, 78; Phil. Mag. [4] XXIV, 218. — (3) N. Arch. ph. nat. XIII, 203. — (4) Phil. Mag. [4] XXIII, 126, 283. — (5) Chem. Centr. 1862, 545. — (6) Compt. rend. LIV, 1079; N. Arch. ph. nat. XIV, 6; Phil. Mag. [4] XXIV, 167; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 42; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 438. — (7) Pogg. Ann. CXVII, 454. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1860, 60.

Wasser. auf das darin schwebende Eis nicht lösend einwirkenden Flüssigkeit. Er erhielt eine solche von gleichem spec. Gewicht mit dem des Eises, die auch unterhalb 0° noch hinlänglich leicht beweglich ist, durch Mischen von Chloroform und Steinöl. 16 Versuche ergaben das spec. Gewicht des Eises (für 0° berechnet, auf das des Wassers bei 0° als Einheit bezogen) zwischen 0,9207 und 0,9133, im Mittel = 0,9178. Bei seinen früheren Versuchen hatte Dufour die Mittelzahl 0,9175 gefunden. — Duvernoy hat für das spec. Gewicht des Eises die Zahl 0,922 gefunden. Zur Bestimmung bediente Er sich kleiner, dünngeblasener Fläschchen mit engem Halse, welche etwa 10 Grm. Wasser faſsten. Nach der Gewichtsbestimmung des leeren Fläschchens wurde es genau bis zur Mündung des Halses mit luftfreiem Wasser von 4° gefüllt, wieder gewogen, alsdann in eine Mischung von Schnee und Kochsalz gestellt, wobei diese kaum über den Boden des Fläschchens hinaufreichen darf, um dadurch das Gefrieren des Wassers vom Grunde aus zu bewirken und möglichst zu verlangsamen. Hierbei floſs das, durch die Ausdehnung des sich bildenden Eises verdrängte Wasser aus der Mündung des Fläschchens aus so lange, bis alles Wasser gefroren war, worauf das Fläschchen abermals gewogen wurde. Aus dem Unterschiede des Gewichtes der ersten und zweiten Wägung ergab sich alsdann das verhältniſsmäſsige Gewicht des Eises zu Wasser von + 4°. — Poggendorff (1) bemerkt bezüglich der von Duvernoy angewendeten Methode, daſs dieselbe schon im 17. Jahrhundert von den Mitgliedern der Academia del Cimento benutzt worden sei, obwohl nicht mit ausgekochtem Wasser und auch nicht mit Rücksicht auf die Contraction des Gefäſses, die auch von Duvernoy vernachlässigt sei, wie auch die Temperatur des Eises, nach der das spec. Gewicht desselben doch ebenfalls verschieden sein müsse.

(1) Pogg. Ann. CXVII, 463.

Wasserstoffhyperoxyd.

Vollkommen reines Wasserstoffhyperoxyd stellt man nach F. Duprey (1) dar, wenn man einen sehr raschen Strom reiner Kohlensäure in destillirtes Wasser leitet und in dasselbe von Zeit zu Zeit sehr fein gepulvertes Baryumhyperoxyd bringt. Hindert der abgeschiedene kohlens. Baryt den Durchgang des Gases, so decantirt man die klare Flüssigkeit, leitet wieder Kohlensäure ein, setzt Baryumhyperoxyd zu u. s. w. Das stark wasserstoffhyperoxydhaltige Wasser kann unter der Luftpumpe concentrirt werden. — Als bestes Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd betrachtet Duprey das übermangans. Kali. — Balard (2) bemerkt anläſslich dieser Mittheilung, daſs Er schon längere Zeit Wasserstoffhyperoxyd durch Einwirkung von Kohlensäure auf Baryumhyperoxyd dargestellt habe.

Auch von H. Osann (3) ist ein Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffhyperoxyd mitgetheilt worden. In eine Glasröhre von $^1/_2''$ Breite und $1^1/_2'$ Länge bringt man einige mittelgroſse Kaliumstückchen, verbindet das eine Ende der Röhre mit einer Retorte, welche chlors. Kali enthält, bringt das Kalium zum Schmelzen, läſst erkalten, bringt durch Erhitzen der Retorte die Sauerstoffentwickelung in Gang und erwärmt nun das Kalium von Neuem bis zu seiner vollständigen Verbrennung. Die, das gebildete Kaliumhyperoxyd (4) enthaltende Röhre bringt man unter 150 Grm. eiskalten Wassers, fällt, nachdem sich alles Oxyd (unter Entwicklung von Sauerstoff) gelöst hat, mit Kieselfluſssäure und filtrirt nach 12stündigem Stehen von dem abgeschiedenen Kieselfluorkalium ab. Zur Concentration der wässerigen Lösung des Wasserstoffhyperoxyds

(1) Compt. rend. LV, 736; Instit. 1862, 365; Dingl. pol. J. CLXVII, 38; J. pr. Chem. LXXXVIII, 440; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 695. — (2) Compt. rend. LV, 738. — (3) Chem. Centr. 1862, 97. — (4) Nach Harcourt (Jahresber. f. 1861, 169) bildet sich beim Erhitzen von Kalium in Sauerstoffgas nicht KO_3, sondern das Tetroxyd KO_4.

Wasserstoffhyperoxyd.

in Wasser verdunstet man dieselbe bei 30° in einem Strom trockener Luft und filtrirt alsdann von dem sich dabei noch abscheidenden Kieselfluorkalium wieder ab. Osann hält ebenfalls das übermangans. Kali für das empfindlichste Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd.

Chevreul (1) hat mitgetheilt, dafs Wasserstoffhyperoxyd organische Farbstoffe in derselben Weise wie Chlorwasser, nur langsamer, bleicht.

Die durch die edlen Metalle bewirkte Umsetzung des Wasserstoffhyperoxyds in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff wurde bisher durch die Annahme der s. g. katalytischen Kraft erklärt. Schönbein (2) glaubt, das Verhalten des Bleiessigs zum Wasserstoffhyperoxyd sei besonders geeignet, einen Aufschlufs über die nächste Ursache jener so eigenthümlichen Erscheinnng zu geben. Beim ersten Zusammentreffen von Bleiessig mit Wasserstoffhyperoxyd entsteht Bleihyperoxyd, es entwickelt sich kein Sauerstoff, das Bleihyperoxyd wirkt aber unmittelbar nach seiner Bildung zersetzend auf das noch vorhandene Wasserstoffhyperoxyd in der Weise, dafs beide Hyperoxyde die Hälfte ihres thätigen Sauerstoffs verlieren und gewöhnlicher Sauerstoff entbunden wird. Das Endergebnifs der Reaction würde zu dem Schlufs berechtigen, dafs Bleiessig das Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umsetze, und, wenn es unmöglich wäre, die der genannten Umsetzung vorausgehenden und sie bedingenden Vorgänge wahrzunehmen, dafs der Bleiessig dabei katalytisch wirke. Während aber beim Zusammentreffen der beiden Agentien die Bildung des Bleihyperoxyds augenblicklich erfolgt, braucht die vollständige Desoxydation desselben, selbst bei einem grofsen Ueberschufs von Wasserstoffhyperoxyd, eine merklich lange Zeit; es ist demnach entschieden, dafs die Zersetzung des letzteren nicht durch

(1) Compt. rend. LV, 787. — (2) Vgl. die S. 41 angef. Abhandl.

den Bleiessig als solchen, sondern durch das aus ihm gebildete ozonidische Bleihyperoxyd bewirkt wird. Da nun das Letztere auf Kosten des ⊕ eines Theiles von HO_2 sich bildet, so geht daraus weiter hervor, dafs dies ⊕ erst in ⊖ umgekehrt wird, bevor es mit einem Theile der Basis des Bleiessigs das ozonidische Bleihyperoxyd zu bilden vermag. Säuert man das Wasserstoffhyperoxyd, bevor Bleiessig zugefügt wird, schwach mit verdünnter reiner Salpetersäure an, so folgen die erwähnten Vorgänge so rasch auf einander, dafs sie der Zeit nach beinahe zusammenfallen. Im Augenblicke des Zusammentreffens beider Flüssigkeiten entsteht zwar ein Niederschlag von Bleihyperoxyd, derselbe verschwindet aber sofort wieder unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung von salpeters. Bleioxyd.

Kohlenstoff. Kohlenoxyd.

Auf eine Abhandlung von H. Letheby (1) über die giftigen Eigenschaften des Kohlenoxydgases, welche nichts wesentlich Neues enthält, können wir hier nur verweisen.

Kohlens. Salze.

Die widersprechenden Angaben, welche bezüglich der Verbindungen von Kohlensäure mit den Oxyden R_2O_3 vorliegen (2), haben Th. Parkmann (3) zu neuen Untersuchungen darüber veranlafst. Er fand in dem durch kohlens. Natron aus einer Lösung von Eisen-Kalialaun bei gewöhnlicher Temperatur gefällten Niederschlag, welcher nicht gewaschen und getrocknet, sondern nur scharf ausgeprefst wurde, das Verhältnifs der Säure zur Basis der Formel Fe_2O_3, CO_2 entsprechend. Für den aus Chrom-Kalialaun durch kohlens. Natron gefällten Niederschlag fand Parkmann, sowohl wenn derselbe über Schwefelsäure getrocknet oder lediglich ausgeprefst war, die Zusammensetzung Cr_2O_3, 2 CO_2. Der Niederschlag ist stets

(1) Pharm. J. Trans. [2] III, 531; Chem. News V, 212. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 70 und an den daselbst citirten Orten; Jahresber. f. 1860, 69. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 321; Chem. News VII, 112; J. pr. Chem. LXXXIX, 111; Vierteljahrschr. pr. Pharm. XII, 332.

Kohlens. Salze. mit veränderlichen Mengen einer basischeren Verbindung gemengt. Parkmann glaubt, das beschriebene kohlens. Salz gehe durch Waschen und Trocknen in das beständigere Monocarbonat, welches Lefort (1), Wallace (2) und Barrat (3) beschrieben haben, über. Der aus der grünen Chromalaunlösung gefällte Niederschlag ist nach Parkmann kein Oxydhydrat, wie Lefort angiebt, sondern ebenfalls eine kohlensäurehaltende Verbindung. Zur Darstellung der Thonerdeverbindung wurden abgekühlte Lösungen von Kalialaun mit kohlens. Natron gefällt, die Niederschläge mit Eiswasser, welches mit Kohlensäure gesättigt war, ausgewaschen und in einem Refrigerator gepreſst. Die Analysen zeigten, daſs die Niederschläge offenbar nicht einfacher Zusammensetzung waren; Niederschläge, welche umgekehrt durch Eingieſsen der Alaunlösung in kohlens. Natron erhalten wurden, gaben ebenfalls Zahlen, welche (mit Ausnahme eines Falles) den der Formel Al_2O_3, CO_2 entsprechenden sich nur sehr entfernt nähern. Parkmann glaubt, die erwähnten Niederschläge bestünden hauptsächlich aus dem normalen Carbonat Al_2O_3, CO_2; dasselbe sei jedoch immer gemischt mit wechselnden Mengen eines basischeren Salzes oder Thonerdehydrat.

Phosphor. J. Nicklès (4) nimmt die Priorität der Entdeckung des amorphen Phosphors für E. Kopp in Anspruch. Letzterer habe schon im Jahre 1844 (5) gelegentlich der Darstellung von Jodäthyl mittelst Alkohol, Phosphor und Jod einen rothen pulverigen Rückstand erhalten, von welchem Er angegeben, daſs er nach dem Waschen eine geschmack- und geruchlose, von dem Sauerstoff der Luft leicht angreif-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 414. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 70. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 69. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 115; J. pharm. [3] XLII, 389. — (5) Vgl. Compt. rend. XVIII, 871.

bare Substanz dargestellt habe. E. Kopp habe dieselbe Phosphor in der rothen Modification genannt und beobachtet, dafs bei der Destillation aus derselben wieder gewöhnlicher Phosphor erhalten werden könne. Phosphor.

Meifsner (1) hat Untersuchungen über das Leuchten des Phosphors ausgeführt. Er ist in Uebereinstimmung mit Schrötter (2) zu dem Resultat gelangt, dafs der Phosphor nur bei Gegenwart von Sauerstoff leuchtet und zwar in dem Moment, da der Phosphor zu phosphoriger Säure verbrennt; das blofse Verdampfen des Phosphors, welches Berzelius (3) wie Marchand (4) als eine Hauptursache des Leuchtens desselben betrachteten, ist nach Meifsner mit keiner Spur von Lichtentwickelung verbunden. — Der Phosphor leuchtet nicht in reinem Wasserstoff, Stickstoff, Stickoxydul und Kohlensäuregas, eben so wenig in beliebigen Mischungen dieser Gase und zwar weder beim langsamen, noch raschen Zuleiten derselben (5). Wenn Phosphor in einem Strome jener Gase leuchtet, so war entweder das Gas ursprünglich nicht sauerstofffrei, oder es hat sich auf dem Wege durch Diffusion Sauerstoff beigemengt; es ist daher bei Verbindung der Apparate mit der gröfsten Sorgfalt zu verfahren. Im Toricelli'schen Vacuum leuchtet der Phosphor nicht, wie es auch Schrötter angegeben hat und Meifsner glaubt, dafs Marchand's entgegenstehende Beobachtung auf einem Versuchsfehler, hervorgerufen durch Anwesenheit kleiner Luftblasen zwischen dem Quecksilber und der Wand der Barometerröhre, beruhe. — Die Bildung von Ozon findet nur dann statt, wenn die Bedingungen zum Leuchten des Phosphors vorhanden sind, aber es läfst sich nicht immer

(1) Nachr. d. königl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1862, 213. — (2) Jahresber. f. 1852, 332. — (3) Lehrb. d. Chem., 5. Aufl., I, 195. — (4) Jahresber. f. 1850, 260. — (5) Die Gase wurden im Strome über die in einer Röhre liegenden, mit Wasser benetzten Phosphorstangen geleitet.

Phosphor. da, wo Phosphor leuchtet, Ozon nachweisen. Es können z. B. Phosphorstangen bei Gegenwart kleiner Sauerstoffreste in einem anderen Gasstrom leuchten, ohne dafs am Ende der Röhre Ozon nachzuweisen ist; es kann hierbei sämmtliches Ozon zur Oxydation des Phosphors verbraucht sein. — In reinem Sauerstoffgas leuchtet die Oberfläche des Phosphors nicht, es zeigt sich über derselben in dem Gasstrom ein wenig intensives, diffuses Leuchten. Mischt man dem Sauerstoffstrome Kohlensäure zu, so tritt Leuchten einzelner Punkte der Phosphoroberfläche auf. Leitet man durch die Röhre einen kräftigen Kohlensäurestrom und stellt alsdann den reinen Sauerstoffstrom wieder her, so beginnt der Phosphor alsbald auf seiner ganzen Oberfläche höchst intensiv zu leuchten. Die vorgenannten Erscheinungen erklären sich dadurch, dafs bei Berührung des Phosphors mit noch nicht ozonisirtem Sauerstoff sich nur Phosphoroxyd bildet, welches den ganzen Phosphor überzieht; strömt das Gas rasch, so reifst es Oxydtheilchen fort, aber darunter wird sofort bei hinreichender Dichte des Sauerstoffstroms neues Oxyd gebildet; eine Verdampfung des Phosphors findet nicht statt, daher keine Ozonbildung beim Leuchten. Leitet man den Strom eines anderen Gases über den Phosphor, so reifst dieser die Oxydschichte weg, es verdampft Phosphor, und beim neuen Hinzutreten von Sauerstoff bildet sich Ozon, welches die Phosphoroberfläche nun sofort zu phosphoriger Säure oxydirt, welche mit dem anwesenden Wasser zerfliefst und die Phosphoroberfläche rein läfst.

Chlorphosphor PCl_5. Der im Handel vorkommende fünffach-Chlorphosphor enthält nach Hugo Müller (1) nicht selten freien Phosphor. Das Chlorid wird jetzt im Grofsen fast allgemein durch Sättigen einer Lösung von Phosphor in Schwefel-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 295; Dingl. pol. J. CLXIV, 385; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 464.

kohlenstoff mit trockenem Chlorgas dargestellt, wobei, besonders wenn die Phosphorlösung zu concentrirt und im Anfang der Operation, noch ehe aller Phosphor in Chlorür verwandelt ist, zu stark abgekühlt wird, das Product aus einem Gemenge von Phosphorchlorid und Phosphor besteht, welches sich schon im Aeufseren durch sein fahles, wachsähnliches Aussehen von dem strohgelben, glänzend krystallinischen reinen Phosphorchlorid unterscheidet. Ein solches Präparat verflüssigt sich nach einiger Zeit unter Bildung von Phosphorchlorür; aufserdem kann es bei gröfserem Phosphorgehalt dadurch gefährlich werden, dafs bei Temperaturerhöhung in Folge einer heftigen Reaction zwischen dem Phosphor und Phosphorchlorid Explosionen eintreten können. Müller empfiehlt daher zur Darstellung des Phosphorchlorids im Grofsen zuerst Phosphorchlorür darzustellen und dies durch weitere Behandlung mit Chlor in Chlorid zu verwandeln. Die Umwandlung geschieht am besten in weithalsigen, geräumigen Gläsern, auf deren Hals man mittelst eines Ringes eine durchbohrte Caoutchoucplatte fest aufgeschraubt hat, durch welche das Chlor eingeleitet wird. Man beginnt mit einer kleinen Quantität des Chlorürs, löst in demselben eine entsprechende Menge Phosphor auf, leitet Chlorgas ein bis derselbe in Chlorür verwandelt ist, trägt von Neuem Phosphor ein, sättigt abermals mit Chlor bis zur Chlorürbildung u. s. w., bis man die nöthige Menge von Chlorür dargestellt hat. Es vertritt bei dieser Methode das Phosphorchlorür die Stelle des Schwefelkohlenstoffs, dessen Anwendung übrigens auch insofern nachtheilig ist, als sie leicht zur Bildung eines schwefelhaltigen Productes Veranlassung geben kann, da der Schwefelkohlenstoff durch Phosphorchlorid, namentlich in der Wärme, merklich zersetzt wird. Chlorphosphor PCl_5.

E. Baudrimont (1) hat jetzt nähere Mittheilungen

(1) Compt. rend. LV, 361; J. pharm. [3] XLII, 190; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 403; Chem. Centr. 1863, 151; Zeitschr. Chem.

Chlorphosphor PCl_5.

über einige Verbindungen des Phosphorsuperchlorids mit anderen Chloriden gemacht. Diese Verbindungen erhält man entweder durch directe Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die Elemente, oder durch directe Verbindung desselben mit den Chloriden. Da die Verbindungen weniger flüchtig sind als das Phosphorsuperchlorid, so können sie von dem Ueberschusse desselben durch 10- bis 20stündiges Erhitzen im Oelbad auf 160° bis 180° befreit werden; das erhaltene Doppelchlorid wird alsdann durch Sublimation in höherer Temperatur gereinigt. Die Verbindungen sind alle fest, flüchtig, rauchen an der Luft und werden durch Wasser, einige durch die Wärme zersetzt. Das schon früher erwähnte *Phosphor-Selenchlorid*, PCl_5, $SeCl_2$, durch directe Vereinigung der beiden Chlorverbindungen erhalten, siedet bei 220°; die orangefarbenen Nadeln des *Phosphor-Jodchlorids*, PCl_5, JCl, greifen die Haut an; die Dampfdichte der letzteren Verbindung ist = 4,993; das Product seiner Zersetzung mit Wasser enthält Einfach-Chlorjod. Das schon von Weber (1) beschriebene *Phosphor-Aluminiumchlorid*, PCl_5, Al_2Cl_3, welches sowohl durch directe Vereinigung der beiden Chlorverbindungen, als auch durch Einwirkung von PCl_5 auf Aluminium erhalten werden kann, bildet weiße Flocken, nach dem Schmelzen eine braune Masse; sein Siedepunkt liegt bei 400°. Auch das schon von Weber dargestellte *Phosphor-Eisenchlorid* PCl_5, Fe_2Cl_3, hat Baudrimont in gleicher Weise wie die vorhergehende Verbindung erhalten als einen dunkelbraunen, bei 98° schmelzenden und über 280° siedenden Körper. Das von Casselmann (2) entdeckte

Pharm. 1862, 572. Vgl. auch den von Pelouze (Compt. rend. LV, 419; Instit. 1862, 319; N. Arch. ph. nat. XV, 271; J. pr. Chem. LXXXVIII, 78) über die von E. Baudrimont über die Verbindungen des Phosphors mit Chlor und mit Brom u. s. w. veröffentlichten Untersuchungen der Pariser Academie erstatteten Bericht. Die frühere Mittheilung vgl. Jahresber. f. 1861, 113, 114. — (1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 78 f. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 393 f.

Phosphor-Zinnchlorid, PCl_5, 2 $SnCl_2$, bildet nach Baudrimont perlglänzende, weifse Nadeln, welche sich bei 220° unter theilweiser Zersetzung verflüchtigen. Die perlglänzenden, leicht schmelzbaren Nadeln des *Phosphor-Quecksilberchlorids*, PCl_5, 3 HgCl, verflüchtigen sich gegen 200°; plötzlich erhitzt, zersetzen sie sich. Das *Phosphor-Platinchlorid*, PCl_5, $PtCl_2$, welches durch directe Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Platin erhalten wird, ist eine amorphe, ockerbraune Masse, die über 300° erhitzt, sich theilweise zersetzt, während sich der gröfste Theil verflüchtigt.

Nach den früheren Untersuchungen von Béchamp (1) bildet sich bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf organische Säuren stets Metaphosphorsäure; ist Wasser zugegen, so bildet sich sowohl aus dem Phosphoroxychlorid, wie aus dem Phosphorsuperchlorid stets eine gewisse Menge dreibasischer Phosphorsäure, woher man allgemein anzunehmen pflegt, die beiden erstgenannten Verbindungen seien dreibasisch. A. Béchamp und C. Saint-Pierre (2) haben zur Widerlegung dieser Ansicht versucht, in der Verbindung PCl_3O_2 das Chlor durch Sauerstoff zu ersetzen, und zu diesem Zwecke Phosphoroxychlorid und trockenes essigs. Silberoxyd auf einander einwirken lassen. Nach 24stündiger Einwirkung erhielten Sie nach Entfernung der flüchtigen Producte einen Rückstand, welcher aus Chlorsilber und wasserfreier Phosphorsäure bestand, welche letztere von Wasser aufgenommen wurde und völlig frei von Chlorwasserstoffsäure, wie auch von Silber war. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $2\,PCl_3O_2 + 3\,AgO, C_4H_3O_3 = 3\,AgCl + 3\,C_4H_3O_2Cl + 2\,PO_5$. Die mit Kohle entfärbte, saure Flüssigkeit ergab Reactionen, welche es aufser Zweifel stellen, dafs bei der Substitution des Chlors

Phosphoroxychlorid.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 428. — (2) Compt. rend. LV, 58; J. pr. Chem. LXXXVIII, 81; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 330; Chem. Centr. 1862, 801; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 471.

Phosphoroxychlorid. im Oxychlorid durch Sauerstoff eine wasserfreie Phosphorsäure erhalten wird, welche bei Gegenwart von Wasser ein Metaphosphat d. h. eine einbasische Verbindung giebt. Béchamp und Saint-Pierre betrachten daher das Phosphoroxychlorid als einbasisch. — Bei der 24stündigen Behandlung von, aus gewöhnlichem phosphors. Natron dargestelltem, sorgfältig getrocknetem phosphors. Silberoxyd mit Chloracetyl erhielten die Verff. nach dem Abdestilliren des überschüssigen Chloracetyls und der gebildeten wasserfreien Essigsäure einen Rückstand, welcher mit Wasser eine sehr saure Lösung lieferte, die nach Entfernung der darin enthaltenen Spuren von phosphorsaurem Silberoxyd durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und darauf mit Kohlensäure alle Eigenschaften der Metaphosphorsäure zeigte und deren Natronsalz sich durchaus wie metaphosphors. Natron verhielt. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung: $3 AgO, PO_5 + 3 C_4H_3O_2, Cl = 3 AgCl + 3 C_4H_3O_3' + PO_5$. Béchamp und Saint-Pierre betrachten demzufolge auch das aus der dreibasischen Phosphorsäure im wasserfreien Zustande entbundene Molecül PO_5 als einbasisch; dasselbe mufs hierbei frei von jedem basischen Einflusse gehalten werden. Zersetzt man nämlich phosphors. Silberoxyd durch Chlorwasserstoffgas, so tritt das dabei entstehende Wasser mit der frei werdenden Phosphorsäure im Entstehungszustande zusammen, ersetzt das Silber Aequivalent für Aequivalent und es entsteht nur dreibasische Phosphorsäure.

Schwefel. Phipson (1) hat Mittheilungen über den arsen- und selenhaltenden Schwefel der Solfataren von Neapel gemacht. Derselbe ist orangegelb, löst sich nur theilweise in Schwefelkohlenstoff und ist unter Rücklassung von einer nur geringen Spur Kieselerde flüchtig. Er enthält 11,162 pC.

(1) Chem. News V, 337; Compt. rend. LV, 108; Rép. chim. appliquée IV, 352; J. pr. Chem. LXXXVIII, 497.

Arsen, 0,264 pC. Selen und 87,60 pC. Schwefel, von welchem nur 64,26 von heifsem Königswasser aufgenommen werden. Um das Selen daraus zu gewinnen, behandelt man das feine Pulver des Schwefels mit Königswasser, filtrirt die vorher verdünnte Lösung, fügt bis zum bleibenden starken Geruch nach schwefliger Säure schwefligs. Natron hinzu, wo sich alsdann das Selen nach 48 Stunden als rosenrothes Pulver abscheidet. Schwefel.

A. Gerardin (1) hat Untersuchungen über die Löslichkeit eines Körpers in einem Gemische seiner Lösungsmittel veröffentlicht. Mischt man zwei gesättigte Lösungen desselben Körpers von gleicher Temperatur, so bemerkt man sogleich eine Ausscheidung des gelösten Körpers; es ist also die Löslichkeit einer Substanz in einem Gemisch seiner Lösungsmittel stets geringer, als die Summe der Löslichkeiten in den einzelnen Lösungsmitteln. Gerardin hat bei Mischung der Lösungen von Schwefel, Jod oder Phosphor in Schwefelkohlenstoff mit den Lösungen derselben Körper in Alkohol, Holzgeist, Amylalkohol, Aether, Chloroform, Benzin u. s. w. das erwähnte Gesetz immer bestätigt gefunden und hält es für allgemein. Die Menge des, sich aus einer Lösung auf Zusatz einer anderen Lösung ausscheidenden Körpers ist nach der Temperatur, der Menge der zugefügten Lösung und der Art, wie man die Mischung vornimmt, eine veränderliche. Je höher die Temperatur, um so mehr scheidet sich aus, ebenso bei Hinzufügung einer gröfseren Menge eines weniger guten Lösungsmittels. Wird ein Gemisch durch Schütteln hervorgebracht, so erfolgt eine fast vollständige Ausscheidung; bei einer durch Diffusion bewirkten Mischung ist die geringere Ausscheidung veränderlich je nach der Dauer des Contacts, erreicht aber nach 24 Stunden ein constantes Maximum. Läfst

(1) J. pharm. [3] XLIII, 319; Compt. rend. LV, 142; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 321.

Schwefel. man bei 0° die gesättigten Lösungen länger als 24 Stunden mit einander in Berührung, so erhält man genügend constante Resultate; bei einer höheren Temperatur findet dies nicht statt. Eine beigegebene Tabelle läfst die Mengen Schwefel ersehen, welche sich während 24 Stunden bei 0° aus 2 Aeq. Schwefelkohlenstoff, welcher mit Schwefel gesättigt ist, ausscheiden, wenn man diese Lösung mit wechselnden Mengen anderer, bei derselben Temperatur mit Schwefel gesättigter Lösungsmittel vermischt.

L. Faucher (1) hat gefunden, dafs beim Kochen von Schwefelblumen mit einer Lösung von schwefligs. Natron (10 Th. des Salzes auf 100 Th. Wasser) zuerst die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification des Schwefels aufgenommen wird, und dafs die unlösliche Modification bei längerem Kochen mit schwefligs. Natron in die lösliche übergeht.

Nach Dietzenbacher (2) modificirt eine kleine Menge von Jod, Brom oder Chlor die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Schwefels in merkwürdiger Weise. Der Schwefel wird weich, bei gewöhnlicher Temperatur dehnbar und bleibt lange Zeit in diesem Zustand; aufserdem verwandelt er sich zum Theil oder vollständig in die unauflösliche Modification. Einen Schwefel, welcher ziemlich lang elastisch bleibt und sich nicht in Schwefelkohlenstoff löst, erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von 400 Th. Schwefel und 1 Th. Jod; Jodkalium wirkt wie das Jod. Erhitzt man Schwefel mit 1 pC. Brom bei etwa 200°, so erhält man ein Product, welches nicht wie das vorige schwarz gefärbt und metallisch glänzend, sondern wachs-

(1) J. pharm. [3] XLI, 207; Chem. News V, 255. Ueber die unlösliche Modification des Schwefels vgl. auch Jahresber. f. 1847-1848, 366; f. 1851, 315; f. 1852, 335; f. 1857, 109 ff.; f. 1858, 75 f. — (2) Vorläufige Mittheilung Compt. rend. LV, 893; ausführlich Compt. rend. LVI, 39; Dingl. pol. J. CLXVII, 298; im Ausz. Rép. chim. pure V, 77; Chem. News VII, 114; N. Arch. ph. nat. XVI, 232.

gelb und viel weicher ist. Von diesem Schwefel sind 75 bis 80 pC. in Schwefelkohlenstoff löslich. Leitet man einen Chlorstrom über Schwefel, welcher auf etwa 240° erhitzt ist, so erhält man eine weiche, leicht ausziehbare Masse, welche frisch bereitet etwa 10 pC. mehr an Schwefelkohlenstoff abgiebt, als der mit Brom behandelte Schwefel. Knetet man die weiche Masse mehrere Stunden, so wird sie plötzlich hart und ist dann in Schwefelkohlenstoff völlig unlöslich.

Unterschwefelsäure.

A. Gélis (1) hat eine neue Methode zur Darstellung der Unterschwefelsäure und der unterschwefels. Salze mitgetheilt. Leitet man nämlich einen Strom von schwefliger Säure durch Wasser, in welchem Eisenoxydhydrat (2) aufgeschlemmt ist, so löst sich dieses und man erhält eine saure, dunkelrothe, stark nach schwefliger Säure riechende Flüssigkeit, welche die Elemente des, im festen Zustande nicht darstellbaren schwefligs. Eisenoxydes Fe_2O_3, 3 SO_2 enthält. Im verschlossenen Gefäfse aufbewahrt, wird die Flüssigkeit nach einiger Zeit hellgrün und enthält nun aufser schwefligs. auch unterschwefels. Eisenoxydul (Fe_2O_3, 3 SO_2 = FeO, SO_2 + FeO, S_2O_5). Zur Darstellung reiner Unterschwefelsäure behandelt man die grüne Lösung mit Baryt, welcher Eisen und schweflige Säure abscheidet, und zerlegt alsdann den in der Lösung befindlichen unterschwefels. Baryt nach der gewöhnlichen Methode.

Schweflige Säure.

Wird mit schwefliger Säure gesättigtes Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr längere Zeit bis zu 200° erhitzt, so zerfällt nach einer Beobachtung von Geitner, welche Wöhler (3) mittheilt, die Säure in Schwefelsäure

(1) Ann. ch. phys. [3] LXV, 222; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 333; Chem. Centr. 1862, 896. — (2) Bei der Einwirkung von alkalischen Sulphiten oder schwefliger Säure auf Eisenoxydsalze erhält man in Folge der Bildung von Eisenoxydul nur Schwefelsäure. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 128; Dingl. pol. J. CLXVI, 400; Chem. Centr. 1862, 992; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 32.

Schweflige Säure.

und in Schwefel, der sich in geschmolzenen Tropfen abscheidet. Bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Metalls entsteht Schwefelmetall. Unterschwefelsäure bildet sich nicht.

Risler-Beunet (1) hat Mittheilungen über die Einwirkung des Zinks auf wässerige schweflige Säure gemacht. Nach den, früher über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen hatte man am häufigsten angenommen, dafs sich bei der genannten Einwirkung ein schwefligs. und ein unterschwefligs. Salz bildeten. Nach Risler-Beunet verläuft die Reaction in folgender Weise. Das Zink löst sich in der wässerigen schwefligen Säure unter Entwicklung von Wasserstoff auf, welcher im Entstehungszustande einen Theil der schwefligen Säure zerlegt, unter Bildung von Wasser und Schwefelwasserstoff, welch' letzterer mit schwefliger Säure Wasser und Pentathionsäure bildet ($5 HS + 10 SO_2 = 3 S_5O_5 + 5 HO$). Diese Säure, welche in der frischen Lösung vorhanden ist, so lange dieselbe noch etwas freie schweflige Säure enthält, zerfällt alsdann in Schwefelsäure, unterschweflige Säure und Schwefel, welcher sich mit schwefligs. Zinkoxyd zu unterschwefligs. Salz verbinden kann. Die Gegenwart der Pentathionsäure in der frischen Lösung wurde an ihrem Verhalten zu salpeters. Silberoxyd nach Ammoniakzusatz erkannt, wobei sich sogleich ein schwarzer Niederschlag abscheidet; versetzt man die frische Lösung mit Indigolösung und Kalihydrat, so wird der Indigo reducirt (2). Die einige Tage alte Lösung zeigt gegen die erwähnten Reagentien ein wesentlich verschiedenes Verhalten. Beim Zutröpfeln von salpeters. Silberoxyd zu derselben treten sofort alle Reactionen der unterschwefligen Säure ein;

(1) Pogg. Ann. CXVI, 470; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 819; Rép. chim. pure V, 5. — (2) Aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure bereitete Pentathionsäure gab mit salpeters. Silberoxyd und Indigolösung dieselben Reactionen. — Vgl. auch Jahresber. f. 1858, 818.

Indigolösung wurde durch die mit freiem Alkali versetzte Lösung nicht entfärbt (1).

Schwefelsäure.

Bloxam (2) hat sich mit Hülfe seines früher beschriebenen electrolytischen Verfahrens (3) zur Auffindung des Arsens überzeugt, dafs nicht nur in allen von Ihm untersuchten Proben käuflicher, reiner Schwefelsäure wenigstens spurenweise Arsen enthalten sei, sondern dafs auch Schwefelsäure, welche durch Erhitzen mit Kochsalz oder Salzsäure, durch fractionirte Destillation, Destillation mit chroms. Kali oder durch fünf Stunden lang fortgesetzte Electrolyse der Säure mittelst eines kräftigen Stroms gereinigt worden war, immer noch Spuren von Arsenik enthielt. Eine ganz arsenfreie Säure erhält man nach Bloxam nur durch Zusammenbringen von reinem schwefligs. Gas mit reinem Stickoxydgas, Luft und Wasser in Glasapparaten unter Vermeidung aller Kork- und Caoutchoucverbindungen. Es müssen aber hierbei die Gase bei niedriger Temperatur entwickelt werden : schweflige Säure aus schwefligs. Natron mit Schwefelsäure in der Kälte, Stickoxyd durch sehr mäfsiges Erwärmen von Salpeter mit verdünnter Schwefelsäure und schwefels. Eisenoxydul. — Mittelst so bereiteter arsenfreier Schwefelsäure kann man aus Chlorammonium arsenfreie Salzsäure erhalten; bei Anwendung von Chlornatrium enthielt die Säure immer Spuren von Arsen, welches demnach im Chlornatrium enthalten sein mufste. — Da man sich auf dem von Bloxam angegebenen Wege zu Untersuchungen nicht wohl Schwefelsäure und Salzsäure darstellen kann, bemerkt Fresenius (4), so müsse einstweilen eine verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure,

(1) Sowohl schweflige wie unterschweflige Säure entfärben bei Gegenwart von freiem Alkali die Indigosolution nicht. — (2) Chem. Soc. J. XV, 52; Chem. News V, 95; Pharm. J. Trans. III, 606; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 29; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 465; Chem. Centr. 1862, 592. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 645 ff. — (4) Zeitschr. anal. Chem. I, 466.

aus denen sich durch andauernde Behandlung mit Schwefelwasserstoff kein Arsen abscheiden lasse, für practische Zwecke als genügend arsenfrei gelten. Bloxam hat übrigens die solchermafsen behandelten Säuren auf einen Gehalt an Arsen nicht geprüft.

Jod. G. Nadler (1) hat eine ausgedehnte Untersuchung über den angeblichen Jodgehalt der Luft und verschiedener Nahrungsmittel veröffentlicht. In dem ersten Abschnitte seiner Untersuchung, welchem eine Uebersicht des über die besagten Fragen Bekannten vorausgeschickt ist (2), bespricht Nadler Versuche über die Nachweisung des Jods und die Grenzen der Jodreaction. Er wendet zum Freimachen des Jods aus dessen Verbindungen das Eisenchlorid an, da die Untersalpetersäure und das Chlorwasser, deren man sich gewöhnlich bedient, leicht zu Täuschungen Veranlassung geben können, namentlich dann, wenn die Untersuchungsobjecte Schwefelcyanverbindungen enthalten. Beim Vermischen einer verdünnten Lösung von Schwefelcyan-Kalium oder -Natrium mit Untersalpetersäure oder mit Chlorwasser tritt durch Bildung von Pseudoschwefelcyan eine zwiebelrothe bis rosenrothe, manchmal sogar bläuliche Färbung ein, welche für die Jodreaction gehalten werden kann, und, wie Nadler annimmt, häufig dafür gehalten worden ist. Zur Prüfung auf Jod empfiehlt nun Nadler, die zu untersuchende concentrirte Flüssigkeit in einem Probirglas mit Salzsäure anzusäuern, mit einigen Tropfen Eisenchlorid bis nahe zum Kochen zu erhitzen und während dessen die Mündung des Glases mit einem, mit frischem Stärkekleister bestrichenen Papier zu verschliefsen, welches sich alsdann bei Gegenwart von Jod

(1) Untersuchungen über den angeblichen Jodgehalt der Luft und verschiedener Nahrungsmittel (Inauguraldissertation), Zürich 1861. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 267 ff.; f. 1851, 319 f.; f. 1852, 341 ff.; f. 1853, 329 f.; f. 1854, 309; f. 1855, 316; f. 1856, 307 f.; f. 1857, 133; f. 1858, 97; f. 1859, 95; f. 1860, 93.

rosenroth bis blau färbt. Es gelang Nadler, in dieser Weise $^{3}/_{1000}$ Mgr. Jod sicher nachzuweisen; mit Hülfe von Untersalpetersäure (d. h. gasförmiger) konnten $^{5}/_{1000}$ Mgr. nachgewiesen werden. — Indem wir bezüglich der, von Nadler bei der Abscheidung des Jods aus der Luft und organischen Substanzen befolgten Methoden auf die ausführliche Abhandlung verweisen, wenden wir uns zur Betrachtung der Resultate, welche die Untersuchung der Luft, des Wassers, verschiedener Nahrungsmittel u. s. w. auf deren Jodgehalt ergeben hat. Mit Hülfe eines eigenthümlichen Apparates (dessen Einrichtung durch Zeichnung näher erläutert ist) liefs Nadler einmal 4000, und bei dem zweiten Versuche 10800 Liter atmosphärischer Luft (in Zürich) durch Natronlauge streichen, durch welche indessen nicht eine Spur von Jod aufgenommen wurde. Ebenso ergaben Brunnenwasser aus Zürich, wie das Wasser des Züricher Sees ein negatives Resultat. Die im Züricher See häufig vorkommende Pflanze *Potamogeton crispus*, wie das als Nahrungsmittel bekannte *Nasturtium officinale* (1) wurden frisch mit Natronlauge eingetrocknet, alsdann bei möglichst gelinder Hitze verbrannt und die Kohle mit Weingeist ausgezogen. Der nach dem Verdunsten bleibende Rückstand enthielt kein Jod, jedoch war in der Reactionsflüssigkeit vom Nasturtium durch Eisenchlorid sowohl, wie durch Untersalpetersäure die Anwesenheit einer Schwefelcyanverbindung zu erkennen. In Brod (aus Mehl von *Triticum spelta*), in Kuhmilch, Ziegenmilch wie auch Ziegenharn wurde kein Jod gefunden; bei der Untersuchung von Hühnereiern konnte dasselbe nur einmal in sehr geringer Menge nachgewiesen werden. Von Leberthransorten wurde im Berger Thran

(1) Nach H. Ludwig (Arch. Pharm. CX, 15) ist in der *Veronica beccabunga*, nach G. Densel (Russ. Pharm. Zeitschr. 1862, 28) in *Menyanthes trifoliata* Jod enthalten. — Müller in Rofswein (Jahresber. f. 1850, 267) hatte im *Nasturtium* Jod gefunden.

Jod. am wenigsten Jod, mehr im wasserhellen Dorsch-Leberthran und am meisten in dem de Jongh'schen Thran gefunden; die beiden ersten Sorten enthielten das Jod als Bestandtheile der fetten Säuren, während die dritte Sorte sowohl in der daraus erhaltenen Seife, wie in der abfallenden Lauge Jod enthielt. Häringe und Sardellen wurden, wie auch längere Zeit in Weingeist aufbewahrte Seesterne mit negativem Resultate untersucht, dagegen konnte in Schwammkohle (*Spongia usta*), wie auch in dem Spongin (1) Jod, Brom und Chlor nachgewiesen werden. — Nadler hat auch über das Auftreten von Jod nach Jodgenuſs in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten Versuche ausgeführt. Die Milch wie der Harn einer Ziege, welcher kleinere ($^1/_2$ Grm.) wie gröſsere (15 Grm.) Gaben wässerigen Jodkaliums eingegeben worden, enthielten stets nach einiger Zeit Jod. Die Eier von Hühnern, welche Jodkalium erhalten hatten, ergaben in der von coagulirtem Eiweiſs abgepreſsten Flüssigkeit eine intensive Jodreaction, während in dem coagulirten Eiweiſs nur geringe Spuren, im Eigelb durchaus kein Jod gefunden werden konnte. Bei Versuchen an Menschen zeigte sich, daſs bei innerlichem Genuſs von Jodkalium, wie auch bei äuſserlicher Anwendung des Jods dasselbe rasch in den Harn und in den Schweiſs übergeht. — Bezüglich der an die mitgetheilten Resultate sich anschlieſsenden Betrachtungen Nadler's über den constitutionellen Jodismus verweisen wir auf die Abhandlung.

Behufs der Prüfung des käuflichen Jods auf seinen Gehalt an Jod mittelst Silberlösung wendet man meist zur Auflösung desselben schweflige Säure an. Wegen der Langsamkeit, mit welcher die Lösung indessen von Statten geht, empfiehlt O. Hesse (2) die Anwendung eines

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 598 ff. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 225; Dingl. pol. J. CLXIV, 302; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 480; Rép. chim. pure IV, 391.

schwefligs. Alkalisalzes, am besten des Ammoniaksalzes, worin die Auflösung des Jods bei hinlänglicher Concentration der Salzlösung in wenigen Minuten beendigt ist. Eine passende Lösung erhält man durch Einleiten von schwefliger Säure in vierprocentiges Ammoniak bis zum deutlich vorherrschenden Geruch der ersteren (1). Jod.

Die vielfachen Aehnlichkeiten, welche die Eigenschaften des Jods, Broms und Chlors zeigen, veranlassen A. de la Roche (2) zu der Annahme, daſs die drei Elemente ein gemeinschaftliches Radical enthielten, oder daſs im Jod und Brom Chlor mit bekannten, oder auch noch nicht isolirten Elementen verbunden sei. Aehnliche Verhältnisse setzt Er als zwischen dem Schwefel und dem Selen bestehend voraus.

Schönbein (3) hat über einige, hinsichtlich ihrer Ursachen noch nicht ausgemittelten Verhältnisse des Jods, Broms und Chlors Näheres mitgetheilt. Beim Vermischen von 100 Maaſstheilen einer gesättigten wässerigen Jodlösung mit 3 Th. einer, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid, oder einer, 20 pC. Oxyd enthaltenden Lösung von salpeters.- oder essigs. Quecksilberoxyd erhält man Flüssigkeiten, welche Stärkekleister ungefärbt lassen, denselben aber nach Zusatz einer Wasserstoffsäure oder eines löslichen Haloïdsalzes (nicht bei Zusatz von Sauerstoffsäuren oder deren Salzen) stark bläuen. Auch eine mit Kalilauge im Ueberschusse versetzte Jodlösung, welche Stärkekleister ungefärbt läſst, bläut denselben stark, sowie man ein Haloïdsalz : Chlorammonium, Chlornatrium, Brom- oder Jodkalium zumischt. Eben so wirken Rohr- und Traubenzucker. Die alkalische Jod-

(1) Das in bekannter Weise aus der Lösung zu fällende Jodsilber wird von dem nicht selten darin enthaltenen schwefels. Silberoxyd durch Aufkochen mit salpetersäurehaltendem Wasser befreit. — (2) Compt. rend. LIV, 606. — (3) Nachr. d. königl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1862, 524.

Jod. lösung verliert diese Eigenschaft sofort beim Sieden. In ähnlicher Weise wie das Jodkalium (1) vermag auch Chlorammonium freies Jod gegen die Einwirkung freier Alkalien zu schützen. Chlorammonium, Chlornatrium oder Jodkalium führen die Farbe des Jodwassers von Braun in Gelb über; Sauerstoffsalze bewirken diese Farbenveränderung nicht, auch üben sie nicht den erwähnten schützenden Einflufs aus. — Bei dem Vermischen von Bromwasser mit salpeters.- oder essigs. Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid erhält man ein farb- und geruchloses, aber Indigotinctur bleichendes Gemisch, welches auf Zusatz eines Haloïdsalzes, einer Wasserstoffsäure, Chlorwasser oder einer Sauerstoffsäure (nicht aber von Sauerstoffsalzen) sich rothgelb färbt und den Geruch nach freiem Brom annimmt. Bei der Destillation des erwähnten farblosen Gemisches gehen Wasser und Brom über und der Rückstand verliert etwas von seiner Bleichkraft (2). — Auch beim Mischen von Chlorwasser mit wässerigem salpeters. Quecksilberoxyd entsteht ein farb- und beinahe geruchloses Gemisch, welches durch Chloralkalien und Chlorwasserstoffsäure (nicht durch Sauerstoffsäuren oder deren Salze) wieder gelb und nach Chlor riechend wird. Die quecksilberhaltige Chlorlösung wirkt kräftiger bleichend als reines Chlorwasser, letzteres zerstört aber die Indigofarbe rascher als erstere Lösung. Dies Bleichvermögen von Chlorwasser für Indigotinctur wird durch Zusatz von wenig Salzsäure, wie auch anderer Säuren bedeutend erhöht. Eben so bläut mit Salzsäure vermischtes Chlorwasser den jodkaliumhaltigen Kleister viel rascher, wie reines Chlorwasser. Das Bleichvermögen von Jodwasser für Indigolösung wird durch Zusatz von Säuren oder von Jodkalium sehr vermindert. Brom steht auch in diesen Beziehungen zwischen Chlor

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 132. — (2) Vgl. rücksichtlich dieser Verhältnisse übrigens S. 72 f.

und Jod. — Tiefblaue Indigolösung wird durch essigs. Quecksilberoxyd grün und heller gefärbt; auf Zusatz von Haloïdsalzen, Wasserstoff- oder Sauerstoffsäuren (nicht Sauerstoffsalzen) wird die blaue Farbe wieder hergestellt.

Unte. Jodige Säure.

E. Lenfsen und J. Löwenthal (1) haben Beiträge zur Kenntnifs der unterjodigen Säure geliefert. Das wasserfreie Chlorjod JCl_3 ist in reinem Zustande farblos, mit Wasser in Berührung färbt sich die Verbindung braun und es scheint, als ob hier eine Ausscheidung von Jod stattfinde; es färbt aber diese Lösung Stärkelösung nicht blau. Die alkalische Lösung derselben Chlorjodverbindung, welche hellgelb gefärbt ist, färbt Stärkelösung intensiv blau, und es entsteht die Frage, ob dies der Gegenwart von freiem Jod, oder einem Jodoxyd zuzuschreiben ist. Benzol entzieht der sauren Lösung des JCl_3 Jod und in der zurückbleibenden Lösung ist JO_5 oder JCl_5 enthalten. Der Umstand, dafs die Lösung trotz eines Gehaltes an freiem Jod die Stärkelösung nicht bläut, erklärt sich dadurch, dafs bei Gegenwart von Chlorjod Jod nicht mehr auf Stärke reagirt, wie sich die Verff. durch einen directen Versuch überzeugt haben. Die saure Lösung des JCl_3 enthält hiernach eine Sauerstoffverbindung des Jods neben freiem Jod, und die erstere zerfällt sofort und bildet JO_5 (JCl_5), wenn man das freie Jod durch ein Reagens entzieht. — Die alkalische Lösung des JCl_3, welche entsteht, wenn man dasselbe mit überschüssigem kohlens. Natron versetzt, ist gelb, röthet Benzol und bläut die Stärke; es ist dies dieselbe Lösung wie die durch Lösen von Jod in Alkali erhaltene, in welcher Schönbein (2) die Verbindung JO vermuthet. Es enthält diese Lösung auch wirklich ein Oxyd des Jods, dessen Existenz bei Gegenwart von wenig Alkali an die Gegenwart von freiem Jod geknüpft ist,

(1) J. pr. Chem. LXXXVI, 216; im Ausz. Rép. chim. pure V, 194. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 131.

Unterjodige Säure.

welches daher sofort zerfällt und Jodsäure bildet, wenn dies freie Jod entzogen wird. Dieses Jodoxyd ist durch Jodkalium unter Abscheidung von Jod zersetzbar. Die nähere Untersuchung ergab, dafs für das genannte Jodoxyd die einzig mögliche Formel = J_3O ist. Die Verff. glauben, dafs diese Verbindung in der Formel JO + 2 J ihren rationellen Ausdruck findet; ohne die 2 Aeq. Jod kann die Verbindung JO nicht existiren. Alle Reactionen lassen sich dann begreifen, indem die Reactionen des Jods bei Gegenwart dieser Verbindung maskirt sind. Das unterjodigs. Kali kann nur so lange existiren, als sich 2 Aeq. Jod daneben im freien Zustande halten können; setzt man so viel Alkali zu, dafs das freie Jod sich damit verbinden mufs, oder entfernt man aus der alkalischen Lösung das freie Jod durch Benzol, schweflige Säure u. s. w., so zerfällt die Verbindung KO, JO in jods. Kali und Jodkalium. Selbst Stärke ist im Stande, der Lösung das freie Jod zu entziehen und dieselbe Zersetzung herbeizuführen. — Der Umstand, dafs freies Jod mit einer nicht unbedeutenden Menge Alkali versetzt werden kann, ohne seine Reaction auf Stärkelösung u. s. w. einzubüfsen, sobald eine gewisse Menge Jodkalium zugegen ist, hat die Verff. bewogen, einige Versuche über das Verhalten des Jods zu Alkalien bei Gegenwart von Jodkalium und Stärkelösung auszuführen. Bezüglich des Einflusses der Stärke auf die Reaction hat sich ergeben, dafs, je mehr Stärke zugegen ist, um so fester das Jod gebunden wird und um so mehr Alkali daher nöthig ist, die blaue Verbindung aufzuheben; Jod und Stärke verbinden sich nicht in äquivalenten Verhältnissen. Die alkalische Lösung der unterjodigen Säure wird durch Jodkalium zersetzt nach der Gleichung : KJ + NaO, JO = NaO + KO + 2 J. Das in Freiheit gesetzte Alkali kann nicht mehr auf das Jod einwirken, weil eben Jodkalium das freie Jod gegen die Wirkung des Alkali's schützt, oder vielmehr die Bildung neuer Mengen JO (durch Alkali und Jod) nicht zuläfst.

Corenwinder (1) hat im Jahre 1850 zur Darstellung des Jodwasserstoffs die Zersetzung des Jodphosphors durch Wasser empfohlen. Rieckher (2) thut jetzt dasselbe und beschreibt die bei Darstellung des Jodphosphors wie der Jodwasserstoffsäure zu benutzenden Apparate. Jodwasserstoff.

Liebig (3) hat eine einfache Methode zur Darstellung einiger Jodmetalle mitgetheilt. Ein Theil fein zerriebener amorpher Phosphor (4) wird in einer Porcellanschale mit der 40fachen Menge warmen Wassers übergossen, dazu nach und nach 20 Th. trockenes Jod gesetzt und dies durch Reiben mit einem Pistille mit dem Phosphor in Berührung gebracht. Ist die anfänglich dunkelbraune Flüssigkeit farblos geworden (welches durch Erwärmen im Wasserbad beschleunigt wird), so giefst man sie von dem geringen Rückstand von Phosphor ab, sättigt sie vollständig durch kohlens. Baryt und darauf folgenden Zusatz von Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction, filtrirt vom abgeschiedenen phosphors. Baryt ab und dampft die Lösung von Jodbaryum ein, wobei sie durch Anziehen von Kohlensäure den kleinen etwa beigemischten Barytüberschufs verliert. Wird die durch Einwirkung des Jods auf Phosphor erhaltene saure Flüssigkeit mit Kalkmilch gesättigt, so erhält man nach Absonderung des Niederschlags in dem Filtrate Jodcalcium; aus beiden Lösungen kann durch Fällung mit kohlens. Lithion Jodlithium dargestellt werden. Man setzt den Lösungen auf 7 Unzen verbrauchten Jods zwei Unzen mit Wasser feinzerriebenes kohlens. Lithion zu, läfst die Mischung 12 bis 24 Stunden lang Jodmetalle.

(1) Jahresber. f. 1850, 272. — (2) N. Jahrb. Pharm. XVII, 328; Chem. Centr. 1863, 207. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 222; Dingl. pol. J. CLXIII, 442; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 183; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVIII, 121; Rép. chim. pure IV, 213; Rép. chim. appliquée IV, 133. — (4) Man kann auch gewöhnlichen Phosphor verwenden, die Einwirkung ist dann rascher und heftiger. Zur Vermeidung der Bildung von phosphoriger Säure setzt man zur abgegossenen Flüssigkeit etwas Jod, so dafs sich diese eben nur gelb färbt.

Jodmetalle. stehen und fällt alsdann aus der Lösung einen kleinen Rest von Kalk oder Baryt mit einer kalten, wässerigen Lösung von kohlens. Lithion. Es kann auch die Mischung von Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure, im Wasserbade erwärmt, sofort mit kohlens. Lithion gesättigt, darauf das, nach dem Abfiltriren des Jodlithiums bleibende phosphors. Lithion durch Erwärmen mit Jodbaryum unter Zusatz einer Spur Schwefelsäure in Jodlithium und das überschüssig bleibende Jodbaryum mittelst wässerigen kohlens. Lithions in Jodlithium übergeführt werden (1). Das Jodbaryum oder Jodcalcium kann durch Fällung mit kohlens. Kali oder Natron in Jodkalium oder Jodnatrium umgewandelt werden. — Auf Liebig's (2) Veranlassung hat Mich. Pettenkofer aus dem, nach dem mitgetheilten Verfahren dargestellten Jodcalcium mittelst reinen schwefels. Kali's Jodkalium dargestellt. Eine Unze Phosphor wurde mit etwa 30 Unzen heifsem Wasser übergossen, alsdann unter beständigem Umrühren fein zerriebenes englisches Jod ($13^1/_2$ Unzen) eingetragen, so lange sich dies noch farblos löste, die wasserhelle Flüssigkeit vom geringen Bodensatz abgegossen, dieser abgewaschen, die vereinigten klaren Flüssigkeiten bis zur alkalischen Reaction mit einer, aus 8 Unzen Kalk bereiteten Kalkmilch versetzt und darauf der durch Coliren abgetrennte, aus phosphors.- und phosphorigs. Kalk und überschüssigem Kalkhydrat bestehende Rückstand ausgewaschen. Die, das Jodcalcium enthaltende Flüssigkeit wurde mit einer heifsen Lösung von 9 Unzen krystallisirtem schwefels. Kali in etwa 48 Unzen Wasser versetzt, 6 Stunden stehen gelassen, vom abge-

(1) Es ist nicht nöthig, die Mischung von Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure ganz mit Baryt oder Kalk zu sättigen; es genügt, die saure Flüssigkeit in zwei Theile zu theilen, den einen mit Kalk oder Baryt zu neutralisiren, dann die andere Hälfte der Flüssigkeit damit zu mischen und mit kohlens. Lithion zu neutralisiren. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 225; Rép. chim. appliquée IV, 184.

schiedenen schwefels. Kalk abcolirt, der Rückstand abgewaschen und ausgeprefst, die Flüssigkeit bis auf 1 Liter eingedampft, mit einer Lösung von reinem kohlens. Kali der noch vorhandene Kalk abgeschieden, nach Verdichtung des gallertartigen Niederschlags abfiltrirt, ausgewaschen und zur Krystallisation verdampft. Es wurden $13^1/_2$ Unzen krystallisirtes und durch Eindampfen der Mutterlauge noch $3^1/_2$ Unzen völlig reines, pulverförmiges Jodkalium erhalten (1). Jodmetalle.

W. St. Squire (2) empfiehlt die Liebig'sche Methode der Darstellung des Jodkaliums und anderer Jodverbindungen unter Anwendung von Phosphor als eine der besten; Er hat jedoch bemerkt, dafs die so dargestellten Jodverbindungen leicht röthlich gefärbt sind und schwer krystallisiren, Umstände, welche durch ein der Krystallisation vorhergehendes Schmelzen der Verbindungen beseitigt werden.

Die Thatsache, dafs bei der Bereitung des Jodkaliums mittelst Eisen der auszuwaschende Eisenniederschlag hartnäckig Jodkalium zurückhält, veranlafst Th. Dietz (3) zu dem Rathe, den Eisenniederschlag auszuglühen und wiederholt mit Wasser auszuziehen, um so keinen Verlust an Jodkalium zu erleiden.

Spiller (4) theilt im Anschlufs an seine frühere Untersuchung (5) über die unterbromige Säure mit, dafs die- Brom. Unterbromige Säure.

(1) Die Kostspieligkeit, wie mancherlei andere Unannehmlichkeiten, machen nach O. Hesse (Chem. Centr. 1862, 174) die Anwendung des Phosphors zur Darstellung der Jodpräparate im Grofsen weniger geeignet. Er empfiehlt daher, das Jod nach den bekannten Vorschriften mittelst Eisenfeile in Eisenjodür überzuführen, diefs mit einem geringen Ueberschufs von Kalkmilch zu zersetzen, wobei Eisenoxydulhydrat, das sich bald in Oxydoxydulhydrat verwandelt, niederfällt, und Jodcalcium neben etwas Kalkhydrat in Lösung bleibt, welches letztere man durch Abdampfen, besser aber durch Einleiten von Kohlensäure in die kochende Flüssigkeit entfernen kann. — (2) Chem. Centr. 1862, 606. — (3) N. Jahrb. Pharm. XVIII, 205. — (4) Chem. News VI, 249, 253. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1859, 97.

Unterbromige Säure. selbe auch bei der Einwirkung von Brom auf wässeriges salpeters. Quecksilberoxyd gebildet werde; es entsteht indessen nicht unmittelbar ein Niederschlag, wie dies bei der entsprechenden Reaction zwischen Brom und salpeters. Silberoxyd der Fall ist. Bringt man unterbromige Säure, welche leicht erhalten werden kann durch die Einwirkung von Bromwasser auf Quecksilberoxyd, mit Silberoxyd in Berührung, so wird dieselbe leicht zersetzt. Die Blei- und Quecksilberoxydulsalze bewirken die Oxydation des Broms nicht.

Eine ausführliche Untersuchung über die unterbromige Säure ist auch von W. Dancer (1) veröffentlicht worden. Nach einer kurzen Uebersicht des bis jetzt über die unterbromige Säure Bekannten wendet Er sich zunächst zur Beschreibung der Einwirkung des Broms auf die Alkalien und alkalischen Erden, manches Bekannte constatirend und neue Thatsachen anfügend. Wird Brom mit starker Kalilauge zusammengebracht, so verschwinden Farbe und Geruch desselben; die Lösung, welche Bromkalium und broms. Kali enthält, besitzt keine bleichenden Eigenschaften, während bei Anwendung von verdünnter Kalilauge die Flüssigkeit organische Farbstoffe bleicht. Bei der Destillation der letzteren Flüssigkeit erhält man ein Destillat, welches weder bleichend wirkt, noch eine Bromverbindung enthält. Mit Lösungen der kohlens. Alkalien wie auch mit phosphors. Natron giebt Brom gelb gefärbte, bleichende Flüssigkeiten, welche beim Erwärmen Brom verlieren. Eine Lösung von Chlornatrium übt auf Brom keine Wirkung aus. Von festem Kalihydrat wird das Brom absorbirt unter Bildung eines rothbraunen, dem Chlorkalk ähnlich riechenden, organische Farben bleichenden Pulvers,

(1) Chem. Soc. J. XV, 477; Ann. Ch. Pharm. CXXV, 237; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 121; im Ausz. Chem. News VI, 248; N. Arch. ph. nat. XVI, 233; J. pr. Chem. LXXXVIII, 426; Ann. ch. phys. [3] LXVIII, 214.

welches auf Zusatz von Wasser weifs wird und ein Filtrat liefert, welches durch schwache Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure unter Freiwerden von Brom zersetzt wird. Kohlensäure scheidet aus der Lösung ebenfalls Brom ab; beim langsamen Einleiten des Gases in die sehr verdünnte Lösung und Destillation der Flüssigkeit im luftverdünnten Raume erhält man ein Destillat, welches neben freiem Brom unterbromige Säure enthält. Barythydrat verhält sich gegen Brom ähnlich wie das Kalkhydrat. — Spiller (1) hat gezeigt, dafs man bei der Behandlung von Brom mit überschüssigem salpeters. Silberoxyd eine Lösung, welche stark bleichende Eigenschaften besitzt, erhält. Die eine Hälfte des Broms scheidet sich, wie es auch Dancer experimentell bestätigt, als Bromsilber ab, während die andere als unterbromige Säure gelöst bleibt. Letztere kann nun nach Dancer im luftverdünnten Raume bei einem Druck von 50 MM., wo der Siedepunkt der Flüssigkeit bei 40° liegt, abdestillirt werden. Das Destillat, welches kein freies Brom enthält, ist strohgelb, reagirt sauer und wirkt stark bleichend; steigt der Siedepunkt über 60°, so tritt unter Entwicklung von Brom Zersetzung ein. Die mit der Flüssigkeit vorgenommene Analyse, welche nach der von Calvert und Davies (2) bei der Analyse der Unterchlorsäure benutzten Methode ausgeführt wurde, ergab die der Formel BrO entsprechende Zusammensetzung. Versetzt man eine Lösung der unterbromigen Säure mit salpeters. Silberoxyd, so tritt langsame Zersetzung unter Ausscheidung von Bromsilber ein. Bei Destillation der so erhaltenen Lösung über 60° tritt Brom aus und es wird Bromsäure gebildet, welche sich mit dem überschüssigen salpeters. Silberoxyd umsetzt unter Ausscheidung schwerlöslicher, nadelförmiger Krystalle von broms. Silberoxyd. — Schüttelt man Bromwasser mit

Unterbromige Säure.

(1) Jahresber. f. 1859, 97. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 102.

Unterbromige Säure. Quecksilberoxyd, so erhält man eine gelbliche Lösung, welche unterbromige Säure enthält, die im luftverdünnten Raume abdestillirt werden kann. Fügt man zu dieser Flüssigkeit wiederholt mehr Brom und Quecksilberoxyd, so erhält man eine concentrirtere Lösung der Säure, welche sich aber beim Erwärmen schon unter 30^0 zersetzt und sich demnach nicht durch Destillation rein erhalten läfst; es werden indessen auch verdünnte Lösungen von unterbromiger Säure bei der Destillation im luftverdünnten Raume unter Bildung von Bromsäure theilweise zersetzt. Wird Bromwasser mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt, bis die Farbe des Broms verschwunden ist, so enthält die, rasch vom Bodensatz abzugiefsende Flüssigkeit unterbromige Säure; bringt man aber verdünnte unterbromige Säure mit Silberoxyd zusammen, so bildet sich bald unter Sauerstoffentwicklung Bromsilber; die unzersetzte Lösung scheint unterbromigs. Silberoxyd zu enthalten. — Bringt man Brom mit überschüssigem trockenem Quecksilberoxyd zusammen, so erhitzt sich das Gemisch stark. Beim Erhitzen beider im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100^0 erhält man ein nach Chlorkalk riechendes Pulver, das, mit Wasser befeuchtet, bleichende Eigenschaften besitzt; es besteht aus Bromquecksilber, Quecksilberoxyd und unterbromigs. Quecksilberoxyd. Bei Anwendung eines Bromüberschusses bildet sich eine aus Bromquecksilber und Quecksilberoxyd bestehende feste Masse. In beiden Fällen wird viel Sauerstoff frei, so dafs die Röhren beim Oeffnen gewöhnlich zerschmettert werden. — Die Versuche, welche Dancer zur Darstellung der wasserfreien unterbromigen Säure angestellt hat, haben ein negatives Resultat ergeben; alle Methoden, welche zur Darstellung der wasserfreien unterchlorigen Säure angewendet werden, geben bei Anwendung von Brom keine unterbromige Säure. Dancer hat aufserdem gezeigt, dafs die wasserfreie unterbromige Säure bei gewöhnlicher Temperatur in Brom und Sauerstoff zerfällt. — Dancer hat

auch die Löslichkeit des Broms in Wasser von verschiedener Temperatur bestimmt :

Temperatur des Wassers	Brom in 100 Theilen Bromwasser
5°	3,600
10°	3,327
15°	3,226
20°	3,208
25°	3,167
30°	3,126.

Bromsäure.

Nach H. Kämmerer (1) kann die Bromsäure nach den bis jetzt angewandten Methoden nicht rein, sondern immer nur mit den Salzen, aus denen sie abgeschieden wurde, verunreinigt erhalten werden, weil die broms. Salze sich nicht vollständig durch stärkere Säuren zersetzen lassen. Im absolut reinen Zustande kann die Säure aber erhalten werden durch directe Einwirkung von Chlor auf wässeriges Brom, wie auch durch Zersetzung von broms. Silberoxyd durch Brom : 5 AgO, BrO_5 + 6 Br = 5 AgBr + 6 BrO_5. Als Ausgangspunkt zur Darstellung der Säure dienen vortheilhaft die broms. Alkalien, welche man durch Eintragen von Brom in, mit Chlor bis zum eben beginnenden Aufbrausen gesättigte, concentrirte Lösungen kohlens. Alkalien gewinnt; als Endproducte der Reaction erhält man lediglich Chlorgas, welches entweicht, und fast reines broms. Alkali. Kämmerer erhielt von der Bromsäure das nicht näher untersuchte Hydrat BrO_5 + 15 HO und glaubt, dafs bei sehr niedrigen Temperaturen auch ein Hydrat BrO_5 + 10 HO existirt. Auch die von Kämmerer dargestellten *Hydrate der Chlorsäure* ClO_5 + 15 HO und ClO_5 + 10 HO konnten noch nicht näher untersucht werden; das Hydrat der *Jodsäure* JO_5 + 10 HO erscheint bei gewöhnlicher Temperatur als ein dickes Oel, welches sich nicht durch Papier filtriren läfst, sondern dies in eine

(1) J. pr. Chem. LXXXV, 452; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 521; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 435; Rép. chim. pure V, 3.

Art vegetabilischen Pergaments zu verwandeln scheint. Die drei genannten Säuren haben keinen Einflufs auf den Siedepunkt des Wassers, in welchem sie gelöst sind. — Die Jodsäure (sowohl als Anhydrid, als in Lösungen) wie auch die jods. Salze werden durch Brom oder Chlor nicht zersetzt; eben so wenig werden die Bromsäure oder ihre Salze durch Chlor verändert; wohl aber entsteht durch Einwirkung von Jod auf Chlorsäure und Bromsäure immer und sehr leicht Jodsäure, während die Chlorsäure durch Brom nur sehr schwierig und nur spurenweise in Bromsäure übergeführt werden kann. Die Verwandtschaftsverhältnisse der drei Halogene zum Sauerstoff sind demnach fast die umgekehrten, wie zum Wasserstoff und den Metallen; die Verwandtschaftsgröfsen des Chlors und Broms zum Sauerstoff scheinen nahezu gleich zu sein. — Kämmerer hat auch durch Einwirkung von Aethylschwefelsäure auf die Kali- und Barytsalze der drei Säuren eigenthümliche organische Körper erhalten, welche Er noch nicht näher untersucht hat, sie aber für die Aether dieser Säuren hält.

Bromwasserstoff.

Eine Abhandlung von M. Maisch (1) über die Darstellung der Bromwasserstoffsäure enthält nichts wesentlich Neues.

Chlor. Chlors. Kali.

E. Wiederhold (2) hat die s. g. katalytische Zersetzung, welche chlors. Kali bei niederer Temperatur durch Braunstein und Kupferoxyd erleidet, einer näheren Betrachtung unterzogen. Schönbein (3) hatte die, die Sauerstoffentwickelung begünstigende Wirkung des Braunsteins u. s. w. bei der Zersetzung des chlors. Kali's als auf einer, durch den gebundenen activen Sauerstoff der genannten Oxyde hervorgebrachten Umwandlung des ozonisirten Sauerstoffs in gewöhnlichen beruhend angesehen.

(1) Chem. News VI, 279. — (2) Pogg. Ann. CXVI, 171; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 808; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 508; Rép. chim. pure V, 9. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 267; f. 1857, 62.

Wiederhold findet nun in dem Verhalten des Platinschwarzes gegen chlors. Kali, welches ebenfalls die Sauerstoffentwickelung begünstigt, wie in dem Umstande, dafs der dabei sich entwickelnde Sauerstoff Jodkaliumstärkepapier bläut, einen Beweis für die Unrichtigkeit jener Annahme. Ein inniges Gemisch von 2 Th. chlors. Kali mit 1 Th. Manganhyperoxyd beginnt bei 200° bis 205° Sauerstoff zu entwickeln, bei Anwendung von Kupferoxyd beginnt die Entwickelung bei 230° bis 235°, von Platinschwarz bei 260° bis 270°, von Bleihyperoxyd bei 280° bis 285°. Wiederhold glaubt, dafs die Wirkung dieser verschiedenen Substanzen auf ihrem Wärmeabsorptionsvermögen beruhe; auch das relative Volum der katalytischen Körper scheint von Wichtigkeit zu sein, da diejenigen, welche die Zersetzung bei der niedrigsten Temperatur einzuleiten vermögen, wie das Manganhyperoxyd und das Kupferoxyd, auch die voluminösesten sind. Erhitzt man einige Zeit eine Mischung von Manganhyperoxyd und chlors. Kali bei 200°, so hört die Sauerstoffentwickelung auf und tritt erst wieder bei gesteigerter Temperatur ein und zwar so stufenweise bis zu 260°; erhitzt man aber die Mischungen von Manganhyperoxyd oder Kupferoxyd mit chlors. Kali rasch auf 280° bis 290°, so tritt eine sehr stürmische Sauerstoffentwickelung ein, wobei die Temperatur in der Mischung mit einem Male um 40° bis 50° steigt; bei den anderen Mischungen erfolgt die stürmische Entwickelung erst über 340°. Beim Erhitzen der Mischungen blieben die Temperaturen im Innern stets hinter der äufseren auffallend zurück und setzten sich erst nach längerer Zeit in's Gleichgewicht; wenn man aber das Gemisch von chlors. Kali und Manganhyperoxyd bis auf 250° erhitzte, stieg die Temperatur im Innern zuletzt auf 254° bis 255°; es fand also hier ein Freiwerden von Wärme statt. Dieselbe Temperaturerhöhung tritt bei der Kupferoxydmischung bei 290° ein. Da Kupferoxyd und Manganhyperoxyd beim Erhitzen für sich diese Temperaturerhöhung nicht zeigen, so leitet

Chlors. Kali.

Wiederhold den Temperaturüberschufs von der bei der Sauerstoffentwickelung freiwerdenden Wärme ab. Es ist noch zu bemerken, dafs bei den genannten Zersetzungen kein überchlors. Kali gebildet wird.

Chlorjod JCl_3. Nach einer früheren Untersuchung von J. Trapp (1) erhält man ein mit dem flüssigen Chlorjod JCl isomeres Product in grofsen hyacinthrothen, prismatischen Krystallen, wenn man einen raschen Strom von trockenem Chlorgas über geschmolzenes Jod bis zum vollständigen Verschwinden des letzteren hinwegleitet. Der Körper schmilzt bei 25° und krystallisirt wieder beim Erstarren; beim Lösen in Wasser scheidet sich Jod ab und die Flüssigkeit wird sauer. Das flüssige Chlorjod JCl läfst sich nach Trapp nicht in die feste Modification verwandeln. Denselben Körper hat jetzt P. Schützenberger (2) erhalten und zwar unter Umständen, unter denen sich jedesmal auch das flüssige Chlorjod JCl bilden konnte. Er liefs in der Kälte trockenes Chlorgas über Jod (100 Grm.) hinstreichen, setzte, nachdem alles Jod verflüssigt war, der Flüssigkeit einen Jodüberschufs (50 Grm.) zu und destillirte bei 100° bis 102° ab. Das abermals bei 100° bis 102° rectificirte Destillat wurde in zwei langhalsigen Kolben aufgefangen. Beim Erkalten der einen Hälfte im offenen Kolben bis auf 10° fing dieselbe unter Wärmeentwickelung in langen Nadeln zu krystallisiren an, und die Krystalle erhielten sich im alsdann zugeschmolzenen Kolben lange Zeit. Der zweite Kolben wurde vor dem Erstarren mit der Flüssigkeit zugeschmolzen und diese blieb 24 Stunden bei + 2° bis 3° völlig unverändert; beim Oeffnen des Kolbens erstarrte dieselbe plötzlich, wie übersättigte Glaubersalzlösung, unter Wärmeentwickelung. Die Krystalle schmelzen bei 30° und erstarren wieder bei 25°. — Derselbe Körper wurde er-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 310. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 1.

halten beim Einbringen von 31 Grm. Jod in einen Kolben, welcher 8,66 Grm. Chlor enthielt. Die unter lebhafter Absorption des letzteren sich bildende Flüssigkeit blieb bei + 5° bis 6° mehrere Stunden unverändert, erstarrte aber nach einiger Zeit völlig. Dieselbe Substanz erhält man aufserdem bei Destillation eines Gemenges von Jod und chlors. Kali in Gestalt einer dunkeln, alsbald krystallisirenden Flüssigkeit. — Schützenberger zieht aus diesen Versuchen den Schlufs, dafs frisch bereitetes Chlorjod, JCl, je nach den Temperaturumständen, dem mehr oder minder vollkommenen Verschlufs der Gefäfse und trotz einer, unter seinen natürlichen Erstarrungspunkt fallenden Temperaturerniedrigung die Eigenthümlichkeit besitzt, kürzere oder längere Zeit flüssig bleiben zu können in Folge einer Art Molecularträgheit, die es verhindert, bei 25° unter Entwickelung seiner gebundenen Wärme zu erstarren. Der feste Aggregatzustand besitze bei dem Chlorjod JCl die meiste Stabilität, der flüssige unterscheide sich von dem festen durch die gebundene Wärme. — Nach Schützenberger ist die Angabe, das flüssige Chlorjod JCl sei in Wasser ohne Zersetzung löslich (1), falsch. Das Wasser zersetzt sowohl das Chlorjod JCl_3, wie auch JCl unter Bildung von Jodsäure und Chlorwasserstoff. Bei JCl schlägt sich sogleich Jod nieder und im Wasser bleibt eine jodhaltige Verbindung, die ihm durch Aether entzogen werden kann. — Bei Versuchen, die Körper JCl_2, J_2Cl_3, J_2Cl durch Einbringen entsprechender Jodmengen in, bei bekannter Temperatur und Druck genau abgemessene Volumen Chlorgas darzustellen, ergaben sich negative Resultate. Chlorjod JCl_3.

Versuche, welche C. Schrader (2) über die Abscheidung der Chloralkalien und des Chlormagnesiums aus Chlormetalle.

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem, V. Aufl., I, 781. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 265; Dingl. pol. J. CLXVI, 55; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 831, 943.

Chlormetalle. ihren Lösungen durch Salzsäure angestellt hat, ergaben die folgenden Resultate. Die Chlorverbindungen des Kaliums und des Natriums werden aus der wässerigen Lösung durch Sättigen derselben mit salzs. Gase theilweise abgeschieden; aus einer, die beiden Salze enthaltenden Lösung werden zuerst chlorkaliumreichere, später chlorkaliumärmere Doppelsalze abgeschieden. Enthält eine Lösung neben jenen beiden Salzen überschüssiges Chlormagnesium, so fallen zuerst chlorkaliumreiche und magnesiumfreie Salze nieder, bis die Lösung mehr als 20 pC. salzs. Gas enthält, wo alsdann magnesiumhaltige Salze fallen, welche nahezu den Rest des noch in Lösung verbliebenen Chlorkaliums und Chlornatriums enthalten. Diese Resultate widersprechen somit den Angaben Margueritte's (1), nach welchen die Chlorverbindungen der Alkalimetalle aus ihren Lösungen durch Sättigen derselben mit salzs. Gas in der Art geschieden werden sollen, daſs zuerst sämmtliches Chlornatrium, dann sämmtliches Chlorkalium gefällt werde, während das Chlormagnesium vollständig in Lösung bleibe.

Die von A. Béchamp und C. Saint-Pierre (2) gemachte Angabe, daſs Eisenchloridlösung durch Platin reducirt werde, ist von Personne (3) angezweifelt worden. C. Saint-Pierre (4) hält nun die erwähnte Angabe auf Grund neuer Versuche in jeder Weise aufrecht. Die von Personne beobachtete Reduction der Eisenchloridlösung durch die Hitze tritt nach Saint-Pierre nur in höherer Temperatur und bei einem gewissen Concentrationsgrad ein; Eisenchlorid allein in einer, bis zur tiefen Orangefarbe angesäuerten Lösung 15 Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, wurde nicht im Geringsten reducirt. Bei Gegenwart von Platin bildet sich Chlor-

(1) Jahresber. f. 1856, 791. — (2) Jahresber. f. 1861, 865. — (3) Vgl. diesen Jahresber. bei Eisen. — (4) Compt. rend. LIV, 1077; Bull. soc. chim. 1862, 74; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 438; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 482.

Chlormetalle.

platin und Eisenchlorür. Nach den neueren Versuchen von Saint-Pierre wirkt das Palladium wie das Platin; eine kleine Menge desselben wurde beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht angegriffen; nach Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung begann nach einer halben Stunde die Lösung und nach 7- bis 8stündigem Kochen war alles Palladium gelöst. Gold wird ebenfalls, aber nur sehr langsam und schwierig, durch Eisenchloridlösung unter Reduction derselben gelöst. — Beim Erhitzen der Lösungen von Chlorgold $AuCl_3$ und von Chlorpalladium $PdCl_2$ mit Platin in zugeschmolzenen Röhren zeigte sich, daſs die genannten Chlorverbindungen durch das Platin reducirt wurden. Letzteres konnte in den Lösungen nachgewiesen werden.

Daſs Ozon, wie es die Ozonide Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd u. s. w. thun, Salzsäure unter Bildung von Wasser und Chlor zersetzt, ist von van den Broek (1) gezeigt worden. Derselbe lieſs in eine Röhre, welche schwach befeuchtetes, feinpulveriges, reines Gold enthielt, durch Phosphor ozonisirte Luft und gleichzeitig die Dämpfe von erhitzter, concentrirter Salzsäure eintreten, wusch dann mit Wasser aus und dampfte die filtrirte Lösung ein, wobei ein nur einige Milligramme betragender Rückstand blieb. Als nun statt des durch Phosphor bereiteten Ozons solches angewendet wurde, welches durch 5 Grove'sche Elemente aus einem Gemisch von 1 Th. Wasser, 5 Th. Schwefelsäurehydrat und einer bestimmten Menge Chromsäure dargestellt worden war, zeigte sich nach 48 Stunden in der das Gold enthaltenden Röhre eine deutlich gelbe Lösung, welche beim Verdampfen zehnmal so viel Rückstand gab, als die vorige, und aus der sich metallisches Gold darstellen lieſs. Ozon allein, bei Abwesenheit von Salzsäure, wirkt auf Gold nicht oxydirend ein.

(1) J. pr. Chem. LXXXVI, 317; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 702; Rép. chim. pure V, 193.

Chlormetalle.

Ueber den Arsengehalt der im Handel als rein bezeichneten Salzsäure und die Darstellung reiner Säure sind von Glénard (1), über Darstellung der Salzsäure aus Kochsalz von B. Hirsch (2) Mittheilungen gemacht worden.

Déherain (3) hat Seine Untersuchungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf Chlorüre (4) fortgesetzt. Wenn man trockenes Chlorgas über schmelzendes Wismuth leitet, so erhält man den schwarzen, wenig flüchtigen Körper, welchem Schneider (5) die Formel $BiCl_2$ beigelegt hat. Déherain bestätigt die Zusammensetzung, verdoppelt aber die Formel : Bi_2Cl_4. Erhitzt man nämlich das schwarze Chlorür, so erhält man neben Dreifach-Chlorwismuth $BiCl_3$ und metallischem Wismuth ein glänzendes, in grauen Schüppchen krystallisirendes Oxychlorür Bi_2ClO_3, d. h. das Chlorür Bi_2Cl_4, in welchem 3 Aeq. Chlor durch Sauerstoff vertreten sind. Zur Darstellung des Oxychlorürs erhitzt man das Zweifach-Chlorwismuth an der freien Luft, wobei dann unter Entweichen von $BiCl_3$ eine oberflächlich schwarze, innen weiſse und krystallinische Masse zurückbleibt. Will man das schwarze Chlorür durch Einwirkung von Chlor in weiſses $BiCl_4$ verwandeln, so erhält man ein intermediäres neues Chlorür Bi_3Cl_8; dasselbe ist röthlichgelb, läſst sich durch Wasser zersetzen, verbindet sich nicht mit den Chlorobasen und zerfällt in der Hitze in Chlor, weiſses und schwarzes Chlorür : $Bi_3Cl_8 = Cl + BiCl_3 + Bi_2Cl_4$; bei weiterem Erhitzen erhält man endlich metallisches Wismuth, eine neue Menge $BiCl_3$ und etwas Oxychlorür Bi_2ClO_3. Das Chlorwismuth $BiCl_3$ verbindet sich mit den Chlorobasen und mit Am-

(1) J. pharm. [3] XLII, 195. — (2) Arch. Pharm. [2] CIX, 124. — (3) Compt. rend. LIV, 724; Bull. Soc. chim. 1862, 22; J. pr. Chem. LXXXVI, 414; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 481; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 217. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 150 f. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1855, 384; auch Weber Jahresber. f. 1859, 194.

moniak und Déherain nennt es daher *chlorwismuthige Säure;* der noch nicht isolirten Verbindung $BiCl_5$ giebt Er den Namen *Chlorwismuthsäure.* Erhitzt man in einer Retorte die chlorwismuthige Säure schwach in einem Strom von trockenem Ammoniakgas, so erhält man drei Verbindungen : eine sehr flüchtige sammelt sich in der Vorlage, in der Retorte bleiben eine dunkelrothe und eine schmutziggrüne gemengt zurück. Die rothe, ziemlich beständige Verbindung $2\,BiCl_3, NH_3$ schmilzt in der Wärme und krystallisirt beim Erkalten; sie verbindet sich mit Salzsäure zu dem in zerfliefslichen Nadeln krystallisirenden Chlorosalz $2\,BiCl_3, NH_4Cl$. Die grüne Substanz, welche nicht rein erhalten wurde, giebt mit Salzsäure die schon von Jacquelin (1) beschriebene Verbindung $BiCl_3, 2\,NH_4Cl = BiCl_3, 2\,NH_3 + 2\,HCl$, welche in weifsen oder schwach gelblichen sechsseitigen Blättern krystallisirt. Die flüchtige Verbindung hat die Zusammensetzung $BiCl_3, 3\,NH_3$, und giebt mit Salzsäure das schon von Arppe (2) beschriebene, in schönen rhombischen Blättern krystallisirende Chlorosalz $BiCl_3, 3\,NH_4Cl$, in welchem das Chlorammonium ohne Aenderung der Krystallform ganz oder theilweise durch Chlornatrium oder Chlorkalium ersetzt werden kann. Déherain hat auch das von Rammelsberg (3) beschriebene Salz $2\,BiCl_3, 5\,NH_4Cl$, wie auch aufserdem noch die Verbindung $BiCl_3, 3\,NaCl$, welche in hexagonalen Tafeln krystallisirt, und das in rhomboïdalen Tafeln krystallisirende Salz $BiCl_3, 2\,NH_4Cl, KCl$, erhalten. — In einer zweiten Abhandlung (4) bespricht Déherain die Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlorverbindungen des Kupfers; es sind manche der im Folgenden beschriebenen Körper schon länger bekannt und ist somit von Chlormetalle.

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., II, 859. — (2) Daselbst, II, 859. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 192 f. — (4) Compt. rend. LV, 807; Instit. 1862, 401; Chem. Centr. 1863, 81; im Ausz. Rép. chim. pure V, 11.

Chlormetalle. Déherain nur deren Existenz, beziehungsweise Bildungsweise bestätigt worden (1). Das Chlorkupfer Cu_2Cl, läfst sich mit Ammoniak auf trockenem und auf nassem Wege verbinden; bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf das wasserfreie Chlorür erhält man je nach der Temperatur, bei welcher die Reaction stattfindet, drei verschiedene Verbindungen. Bei sehr gelindem Erhitzen erhält man eine schwarze, pulverige, nicht krystallinische, an der Luft veränderliche Base von der Formel $2\,Cu_2Cl, NH_3$, welche, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, ein in Prismen krystallisirendes Chlorosalz $2\,Cu_2Cl, NH_4Cl$ giebt. Findet die Einwirkung des Ammoniakgases in der Kälte statt, so bildet sich die Verbindung Cu_2Cl, NH_3, welche mit Chlorwasserstoffsäure ein in weifsen Nadeln krystallisirendes Chlorosalz Cu_2Cl, NH_4Cl liefert, das nur in seiner Mutterlauge aufbewahrt werden kann, da es sich an der Luft sofort verändert. Bei längerer Dauer der Einwirkung des Ammoniakgases erhält man eine wenig beständige Verbindung, welcher wahrscheinlich die Formel $Cu_2Cl, 2\,NH_3$ zukommt, weil das von Arnould analysirte, in braunen Nadeln krystallisirende, entsprechende Chlorosalz der Formel $Cu_2Cl, 2\,NH_4Cl, HO$ entspricht. — Kocht man die Lösung des Kupferchlorürs in Salzsäure mit einem geringen Ammoniaküberschufs und unter Hinzufügung von etwas metallischem Kupfer, so scheiden sich in der schwach blauen Flüssigkeit schön weifse Krystalle ab, deren Zusammensetzung der Formel $Cu_2Cl, NH_3, 2\,HO$ entspricht und die bei der Behandlung mit Salzsäure die oben erwähnte Verbindung Cu_2Cl, NH_4Cl liefern. Wenn man Chlorammonium mit Kupferoxyd und überschüssigem metallischem Kupfer kocht, so erhält man die in weifsen, sehr glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung $2\,Cu_2Cl$,

(1) Bezüglich der schon bekannten Verbindungen vgl. die von Kane, H. Rose, Mitscherlich u. A. gegebenen Beschreibungen in L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 424 ff.

NH_3, 2 HO, welche mit Salzsäure das Product 2 Cu_2Cl, NH_4Cl liefert. Diese Verbindung ist schwer rein zu erhalten; sie ist meist gemengt mit einer in violetten Blättchen krystallisirenden Verbindung Cu_3Cl_2, NH_3, 2 HO = (Cu_2Cl, CuCl) NH_3, 2 HO, welche mit Salzsäure ein Gemenge des in Prismen krystallisirenden Chlorosalzes 2 Cu_2Cl, NH_4Cl und des in Würfeln oder Octaëdern krystallisirenden, 2 CuCl, NH_4Cl ergiebt. — Setzt man eine Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak der Luft aus, so bildet sich die, in blauen, sehr veränderlichen Nadeln krystallisirende Verbindung Cu_3Cl_2O, 2 NH_3, 3 HO = (CuCl, CuCl, CuO) 2 NH_3, 3 HO. — Das Kupferchlorid (Chlorokupfersäure) giebt mit trockenem Ammoniakgas die Verbindungen : 2 CuCl, NH_3; CuCl, NH_3; CuCl, 2 NH_3; CuCl, 3 NH_3. Sie entsprechen vier Chlorosalzen; es können aber nur die beiden ersten direct durch Chlorwasserstoffsäure in 2 CuCl, NH_4Cl und CuCl, NH_4Cl umgewandelt werden, die beiden anderen Chlorosalze CuCl, 2 NH_4Cl und CuCl, 3 NH_4Cl erhält man, indem man die beiden Chlorüre auf einander einwirken läfst. Das erste dieser Salze nimmt beim Krystallisiren 3 oder 4 Aeq. Wasser auf, im ersten Falle durchscheinende, dunkelblaue Octaëder, im letzteren Falle opake, hellblaue Dodekaëder bildend. Chlormetalle.

H. Kämmerer (1) hat einige Mittheilungen über das Fluor und dessen Verbindungen gemacht. Den besten Ausgangspunkt zur Darstellung der letzteren bildet das Fluorsilber, welches, vollkommen trocken und frei von überschüssiger Fluorwasserstoffsäure, sich leicht mit den Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der nicht metallischen und organischen Radicale zersetzt. Die so erhaltenen Verbindungen greifen als solche das Glas nicht an, wohl aber, wenn sie durch Berührung mit der feuchten Atmosphäre unter Bildung von Fluorwasserstoff sich zersetzen. Schon Fluor und Fluorverbindungen.

(1) Vgl. die S. 75 angef. Abhandl.

Fluor und Fluorverbindungen.

Humphry Davy's Untersuchungen hatten es sehr wahrscheinlich gemacht, dafs trockenes Fluor das Glas nicht angreife, Kämmerer hat diese Frage nun endgültig entschieden. Zur Isolirung des Fluors hat Er folgenden Weg eingeschlagen. In ein vollkommen trockenes Glasrohr wurde absolut trockenes Jod und ein mit einem eingeriebenen Stöpsel versehenes Glascylinderchen gebracht, welches einen Ueberschufs an Fluorsilber enthielt. Nachdem durch Erhitzen des Jods die Röhre völlig luftleer gemacht worden war, wurde sie zugeschmolzen, das Cylinderchen im Inneren zerschellt, und alsdann die Röhre bei 70 bis 80° erhitzt. Nach 24 Stunden war das Jod verschwunden, die Röhre war durchsichtig geblieben und ihr gasförmiger Inhalt erschien farblos. Das nach dem Oeffnen der Röhre über trockenem Quecksilber aufgefangene Gas wurde von Kali rasch absorbirt; in letzterem war darnach durchaus keine Kieselsäure und kein Jod nachzuweisen. Der durch die Wirkung des Fluors aus dem Kali ausgeschiedene Sauerstoff hatte sich mit dem überschüssigen Kali und Wasser zu Kalium- oder Wasserstoffhyperoxyd vereinigt. Die Glasröhre hatte bei dem Versuche ihre glatte, helle Oberfläche vollkommen bewahrt. Kämmerer betrachtet somit das erhaltene Gas als *reines Fluorgas*, welches Glas demnach nicht angreift, und, wie aus der Bildung der Hyperoxyde hervorgeht, stark oxydirende Eigenschaften hat.

Auch L. Pfaundler (1) hat Beiträge zur Kenntnifs einiger Fluorverbindungen geliefert. Beim Eintragen von frisch gefälltem Silberoxyd in wässrige Flufssäure bis zum Aufhören der sauren Reaction und nachherigem Concentriren der filtrirten Lösung auf dem Wasserbade in einer Platinschale scheidet sich jedesmal eine dünne, graue

(1) Wien. Acad. Ber. XLVI, 258; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 698, 725; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 849; J. pr. Chem. LXXXIX, 135.

Haut von metallischem Silber aus, und bei starker Concentration bilden sich in der Flüssigkeit messinggelbe, flimmernde Kryställchen, welche, wenn man das Eindampfen in einer Silberschale vornimmt, zusammenhängende, metallglänzende, schwer von den Wänden abzutrennende Lamellen bilden. Beim Stehen der stark concentrirten Lösung schiefsen grofse, glashelle, harte, meist in paralleler Richtung mit einander verwachsene Prismen an, welche beim weiteren Erhitzen und Schmelzen endlich bleigraues, hygroscopisches, wasserfreies Fluorsilber liefern. Die krystallisirte farblose Verbindung fand Pfaundler, übereinstimmend mit Fremy (1), der Formel AgFl + 4 HO entsprechend zusammengesetzt. Sie ist ziemlich unbeständig, zerfliefslich, giebt über Schwefelsäure, besonders unter der Luftpumpe, Flufssäure und Wasser ab, unter oberflächlicher Verwandlung in die gelbe Verbindung. — Das geschmolzene Fluorsilber, für welches im Wesentlichen die Formel AgFl gefunden wurde, kann nicht im völlig reinen Zustande erhalten werden. Erhitzt man nämlich die wasserhaltigen Krystalle bis zu der Bleischmelztemperatur, so verlieren sie Fluor als Flufssäure und Sauerstoff, es geht aber nicht alles Wasser weg, welches beim Erhitzen bis zur Schmelzhitze im bedeckten Tiegel zwar entweicht, aber theilweise zersetzend auf das Fluorsilber einwirkt, indem unter Ausscheidung von Silber Flufssäure und Sauerstoff frei werden, eine Zersetzung, welcher das gesammte Fluorsilber unterliegt, wenn man die Erhitzung im lose bedeckten Tiegel vornimmt. Beim Erhitzen des geschmolzenen Fluorsilbers in einer am einen Ende verschlossenen Glasröhre entweichen unter Reduction von metallischem Silber Fluorkieselgas und Sauerstoff. — Die eben beschriebenen gelben Krystalle sind ein Oxyfluorid

Fluor und Fluorverbindungen.

(1) Jahresber. f. 1856, 305. Marignac erhielt das wasserhaltige Fluorsilber nur in quadratischen Octaëdern mit der Zusammensetzung AgFl + 2 HO; vgl. Jahresber. f. 1857, 129.

Fluor und Fluorverbindungen.

von der Formel $AgFl + AgO, HO$ (1). Sie sind sehr schwierig rein zu erhalten, weil sie sich sowohl beim Benetzen mit Wasser, als auch beim Trocknen über Schwefelsäure sehr leicht zersetzen. Die gelbe Verbindung bildet sich auch aus geschmolzenem Fluorsilber durch Aufnahme von Wasser und Abgabe von Flufssäure, und aufserdem, wie bereits oben bemerkt, vorübergehend beim Trocknen der Verbindung $AgFl + 4 HO$ über Schwefelsäure. In Wasser lösen sich die gelben Krystalle unter Abscheidung von Silberoxyd; die Lösung, welche noch Silber enthält, giebt mit Kohlensäuregas einen Niederschlag von kohlens. Silberoxyd, während eine reine Fluorsilberlösung unverändert bleibt. — Das gewöhnliche Fluorsilber giebt mit grofser Leichtigkeit seinen Silbergehalt an organische Säurehydrate ab und es eignet sich daher zur schnellen und bequemen Darstellung organischer Silbersalze. Beim Vermischen einer mäfsig concentrirten Fluorsilberlösung mit den Säurelösungen erstarren in der Regel die Flüssigkeiten zu einem dicken farblosen Krystallbrei, der, mit kaltem Wasser abgespült und abgeprefst, das Silbersalz der Säure fast vollständig rein liefert. Dafs die Abscheidung desselben in den meisten Fällen viel vollständiger stattfindet als bei der Anwendung von salpeters. Silberoxyd, findet darin seine Erklärung, dafs sich jene in freier Salpetersäure viel mehr lösen als in Flufssäure. — Bei dem Erhitzen wässeriger Lösungen äquivalenter Mengen von chlors. Kali mit Fluorsilber in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° scheidet sich Silber ab, und die gebildete Lösung ergiebt beim Erkalten prismatische, etwas opake Nadeln von chlors. Kali und dicke, ganz undurchsichtige Krystalle der Verbindung $KO, ClO_5 + AgO, ClO_5$. — Versuche, welche Pfaundler angestellt hat, um die Frage

(1) Sie haben also eine analoge Zusammensetzung wie das von Finkener (Jahresber. f. 1860, 196) dargestellte entsprechende Quecksilbersalz $HgFl, HgO + HO$.

zu entscheiden, ob die von den geringsten Wasserspuren befreite *Flufssäure* im Stande sei, Glas anzugreifen, haben das Resultat ergeben, dafs sich die Flufssäure durch wasserentziehende Mittel (Vitriolöl, wasserfreie Phosphorsäure) nicht so weit trocknen läfst, dafs sie ohne Aetzung in Glasgefäfsen aufgefangen werden kann, dafs aber das Glas unter solchen Umständen, welche jede Spur freier Feuchtigkeit von seiner Oberfläche absolut ausschliefsen, wie dies der Fall ist, wenn dasselbe von Vitriolöl benetzt wird, von der Flufssäure, wie es scheint, nicht, oder doch nur sehr allmälig angegriffen wird. — Pfaundler hat einige ältere Versuche zur Isolirung des Fluors wiederholt, wie auch einige neue angestellt. Bei Anwendung der Methode Baudrimont's (1) (Erhitzen von Flufsspath, Braunstein und Vitriolöl) ist die Entstehung von Fluor undenkbar, das von Baudrimont erhaltene Gas enthielt vermuthlich Chlor, aus dem Flufsspath oder möglicherweise auch aus der Schwefelsäure stammend. Bei Wiederholung des Verfahrens von Reinsch (2) (Erhitzen von Kryolith, Bleihyperoxyd und zweifach-schwefels. Kali) wurde bei Anwendung nicht ganz reiner Materialien ein gefärbtes, bleichendes, nach Untersalpetersäure riechendes Gas erhalten, welches nebst Sauerstoff noch Chlor und Untersalpetersäure enthielt. Bei Anwendung reiner Materialien trat nur eine Spur von Chlor auf, die aus dem Kryolith stammte (3). Bei der Einwirkung von Brom auf wasserfreies Quecksilberfluorür (4) in einer verschlossenen Glasröhre wurde diese stark angeätzt; die Zersetzung war unvollständig. Leitet man Chlor über schmelzendes Fluor- Fluor und Fluorverbindungen.

(1) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., I, 773. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 105. — (3) Pfaundler glaubt, dafs die Wahrnehmung eines bleichenden Gases hier auf der nämlichen Täuschung beruhe, wie die Beobachtungen von A. Vogel und Lampadius; vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., I, 528 und 627. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 195.

Fluor und Fluorverbindungen.

silber, welches sich in einem Platinschiffchen innerhalb einer Glasröhre befindet, so entsteht Chlorsilber und Chlorplatin; die Röhre wird an der erhitzten Stelle geätzt. Bei dem Erhitzen von Fluorsilber mit Brom in einer verschlossenen Glasröhre bildete sich Bromsilber und erstere wurde angeätzt. — Durch höhere Temperatur allein läfst sich das Fluorsilber nicht zersetzen; es zersetzt sich nicht bei Temperaturen, die unter dem Schmelzpunkt des Silbers liegen. Beim Erhitzen in Glasgefäfsen werden Fluorkiesel und Sauerstoff in Freiheit gesetzt, während metallisches Silber zurückbleibt. Fluorblei und Schwefel wirken unter 140° nicht aufeinander ein; beim stärkeren Erhitzen in zugeschmolzenen Glasröhren tritt die Kieselsäure in die Reaction ein. Erhitzt man Fluorblei mit amorphem Phosphor, so wird nur an den vom Glase berührten Theilen unter Aetzung desselben das Fluorblei zersetzt; der meiste Phosphor destillirt unverändert ab (1). Leitet man den Dampf von gewöhnlichem Phosphor durch eine Glasröhre über glühendes Fluorblei, so wird letzteres zu Metall reducirt, die Röhre wird stark geätzt und es entweichen sehr wenig saure, bei —20° nicht condensirbare Dämpfe. Davy und Dumas (2) geben an, auf diese Weise ein Phosphorfluorür erhalten zu haben, welches, wenn bei seiner Darstellung Glasgefäfse angewendet wurden, sich doch wohl sofort in Berührung mit dem heifsen Glas zersetzt haben würde. Die Bildung eines Phosphorfluorids scheint stattzufinden, wenn man geschmolzenes Fluorsilber den Dämpfen von Phosphorchlorid aussetzt; es bildet sich Chlorsilber, das entstandene Fluorid wird aber sogleich von dem heifsen Glas zersetzt. Auf fein geschlämmten Kryolith wirkt Brom selbst bei, den Schmelzpunkt des Blei's übersteigenden Temperaturen nicht ein.

(1) Dafs Fluorblei von Phosphordampf nur bei Gegenwart von Kieselsäure zersetzt wird, ist schon von Gay-Lussac und Thénard angegeben worden; vgl. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., I, 797. — (2) Daselbst, I, 796.

Nach Anderson (1) kann durch Einwirkung von Chlor auf flüssiges Ammoniak reiner Stickstoff nicht erhalten werden, derselbe enthält stets Sauerstoff beigemengt. Aufser diesen beiden Gasen und Chlorammonium wird, so lange Ammoniak im Ueberschusse bleibt, kein anderes Product gebildet. Stickstoff.

R. Müller (2) hat Beiträge zur Kenntnifs der Untersalpetersäure geliefert. Weltzien (3) hatte in seiner Abhandlung über die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs die Existenz eines zweiatomigen Stickoxyds angenommen und Müller suchte nun zur Bewahrheitung dieser Annahme die Verbindung NO_2Cl_2 durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf feste Untersalpetersäure darzustellen. Letztere war aus sehr stark getrocknetem salpeters. Bleioxyd dargestellt worden; ihr Schmelzpunkt lag zwischen — 11,5 und — 12°. Diese wurde auf — 22° erkältet und alsdann vollständig getrocknetes Chlorwasserstoffgas darüber geleitet. Das Gas wurde vollständig absorbirt, wobei sich die Untersalpetersäure nach und nach feurig gelblichroth färbte. Das Product der Einwirkung begann bei — 10° zu sieden. Es entwich etwas Chlorgas und bei der (mehrfach wiederholten) fractionirten Destillation wurden zwei verschiedene Flüssigkeiten erhalten, die eine bei — 5°, die andere bei + 5° siedend. Die erstere ist Gay-Lussac's chlorsalpetrige Säure (4), die zweite ist eine neue Verbindung von der Zusammensetzung NO_4Cl. Dieselbe hat ein spec. Gew. von 1,32 bei + 14°; die Dampfdichte = 2,636; durch Wasser wird die Verbindung in Salpetersäure und Chlorwasserstoff zerlegt. — Da das bei der oben beschriebenen Reaction auftretende Wasser störend wirkt, so liefs Müller die Untersalpetersäure in Dampf-

(1) Chem. News V, 246; Dingl. pol. J. CLXVI, 76. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXXII, 1; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 473; Rép. chim. pure IV, 210. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 105 f. — (4) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., I, 899.

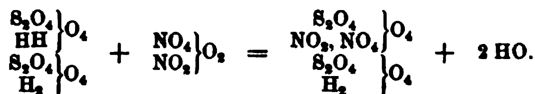
Stickstoff. form auf Phosphorsuperchlorid in gut abgekühlten U förmigen Röhren einwirken. Die Reaction war sehr heftig, die dabei erhaltene weinrothe Flüssigkeit lieferte nach mehrmaligem Umdestilliren allein chlorsalpetrige Säure NO_2Cl nach der Gleichung : $NO_4 + PCl_5 = NO_2Cl + PCl_3O_2$; die beschriebene, bei $+ 5^0$ siedende neue Verbindung tritt also dabei nicht auf. — Das verschiedene Verhalten der flüssigen und dampfförmigen (überhitzten) Untersalpetersäure liefs Müller vermuthen, dafs der Grund davon in einer Verschiedenheit der molecularen Anordnung zu suchen sei, wefshalb Er eine Reihe von Dampfdichtebestimmungen der Untersalpetersäure bei verschiedenen Temperaturen ausführte und zwar mit den folgenden Resultaten :

Temperatur	Dampfdichte
28°	2,70
32°	2,65
52°	2,26
70°	1,95
79°	1,84.

Die Formel N_2O_8 entspricht der Dampfdichte von 3,17, die Formel NO_4 einer solchen von 1,59. Müller hält es daher nicht ganz ungerechtfertigt, der flüssigen Untersalpetersäure die Formel $N_2O_8 = \left.\begin{matrix}NO_4\\NO_2\end{matrix}\right\}O_2$ beizulegen, welche einerseits von einer Reihe von Reactionen derselben Rechenschaft giebt, andererseits mit der Ansicht Berzelius', welcher die Untersalpetersäure als eine Verbindung von salpetriger Säure mit Salpetersäure betrachtet, übereinstimmt. — Die Untersalpetersäure bildet bei ihrer Reaction auf Metalle bei Ausschlufs von Wasser, Stickoxyd und ein salpeters. Salz nach der Gleichung : $\left.\begin{matrix}NO_4\\NO_2\end{matrix}\right\}O_2 + R = \left.\begin{matrix}NO_4\\R\end{matrix}\right\}O_2 + NO_2$. Die Versuche wurden mit Kalium, Natrium, Blei und Quecksilber ausgeführt; die Bildung eines salpetrigs. Salzes fand nie statt. Mit den Metall-

Stickstoff.

oxyden bildet die Untersalpetersäure unter Entwickelung von salpetriger Säure ein salpeters. Salz : $2(NO_4, NO_3, O_2) + 2PbO = 2(PbO, NO_5) + 2NO_3$. — Bei der Einwirkung überschüssiger Untersalpetersäure auf Schwefelsäure bilden sich Krystalle, welche durch Waschen mit Untersalpetersäure und nachheriges Trocknen unter der Luftpumpe frei von anhängender oder eingeschlossener Schwefelsäure erhalten werden können (1). Diese Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure leichter als in verdünnter; beim Verdünnen der ersteren Lösung mit Wasser scheiden sich die Krystalle unverändert ab. Die Analyse ergab Werthe, welche der Formel $SO_3, HO + SO_3, NO_4$ entsprechen. Die Krystalle können daher als eine Verbindung von 1 Mol. Nordhäuser Vitriolöl mit 1 Mol. NO_4 betrachtet werden. Die Entstehung des Körpers erfolgt nach der Gleichung : $2(SO_3, HO) + NO_4 = SO_3, NO_4 + SO_3, HO + HO$ oder nach typischer Schreibweise :



Salpetrige Säure.

Die verschiedenen, über die Zusammensetzung der Bleikammerkrystalle herrschenden Ansichten haben R. Weber (2) veranlafst, eine erneute Untersuchung jener vorzunehmen. Um die Krystalle frei von anhaftender Säure darzustellen, wurde in rauchende Salpetersäure unter guter Abkühlung trockene schweflige Säure eingeleitet, bis eine breiartige Masse entstanden war, welche alsdann in dünner Lage auf einem getrockneten Ziegelstein unter eine Glocke neben Schwefelsäure gebracht wurde. Nach zwei bis drei Tagen erschien die Masse schneeweifs

(1) Vgl. Weltzien, Jahresber. f. 1860, 106. — (2) Berl. Acad. Ber. 1862, 121; J. pr. Chem. LXXXV, 423; Chem. Centr. 1862, 280; Dingl. pol. J. CLXVI, 59; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 538; Rép. chim. pure IV, 449; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 348, 349.

Salpetrige Säure. und trocken (1). Durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf englische Schwefelsäure erhält man dieselbe Verbindung, jedoch weniger frei von anhaftender Schwefelsäure. Feuchte schweflige Säure mit Untersalpetersäure giebt dasselbe Product. Die Zusammensetzung der Krystalle wurde ermittelt durch Bestimmung der Schwefelsäure, des Wassers, des Stickstoffs und des Sauerstoffs, welcher, an Stickstoff gebunden, denselben höher als zu Stickoxyd oxydirt hatte, und es wurden dabei der Formel $2\,SO_3 + HO + NO_3$ entsprechende Werthe aufgefunden. Die Formel für die Krystalle läfst sich auch $SO_3, HO + SO_3, NO_3$ schreiben, dann sind dieselben eine Verbindung von Schwefelsäurehydrat mit schwefels. salpetriger Säure. Bei der Einwirkung von Untersalpetersäure auf Schwefelsäurehydrat würde dann ein Theil Wasser durch salpetrige Säure ersetzt und Salpetersäurehydrat gebildet werden: $2(SO_3, HO); NO_3, NO_5 = SO_3, HO + SO_3, NO_3; NO_5, HO$. Eine einfache Absorption der Untersalpetersäure durch die Schwefelsäure findet nicht statt, denn die Masse wird durch einen Ueberschufs von NO_4 niemals trocken, vielmehr enthält sie stets Flüssigkeit, wohl Salpetersäurehydrat, imbibirt. — Bei der Einwirkung von Untersalpetersäure auf wasserfreie Schwefelsäure entsteht unter Gasentbindung eine unzersetzt schmelzbare, weifse, harte, krystallinische Verbindung von hohem spec. Gew., welche annähernd die Zusammensetzung $2\,SO_3 + NO_3$ hat. Sie löst sich in Wasser ohne heftige Reaction auf; durch Erhitzen entweichen braune Dämpfe. Setzt man die Destillation fort, so nähert sich die übergegangene Masse in ihrer Zusammensetzung der Formel $3\,SO_3 + NO_3$.

Salpetrigs. Salze. Im vorigen Jahresberichte S. 156 f. haben wir die von Schönbein aufgefundene Thatsache mitgetheilt, dafs

(1) Es ist bei Darstellung der Krystalle sehr wesentlich, dafs etwas Salpetersäure unzersetzt bleibt, da die Krystalle darin wenig löslich sind.

Salpetrigs. Salze.

bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltiger atmosphärischer Luft salpetrigs. Ammoniak entsteht, dessen Bildung durch Zusammentreten von Wasser mit atmosphärischem Stickstoff erklärt wurde. Schönbein (1), der damals auch das Vorkommen von salpetrigs. Salzen im Regenwasser nachgewiesen, hat jetzt weitere Mittheilungen über die Bildung des salpetrigs. Ammoniaks aus Wasser nnd atmosphärischer Luft gemacht. — Fängt man die Dämpfe, welche einzelne, in einem heifsen Platintiegel (2), ohne das Leidenfrost'sche Phänomen zu zeigen, verdampfende Wassertropfen erzeugen, in einer Flasche auf, so giebt das Wasser meist, jedoch nicht immer, mit verdünnter reiner Schwefelsäure und Jodkaliumstärkekleister eine Reaction auf salpetrige Säure und entwickelt auf Zusatz von Kali Ammoniak. Die Ursache der Ungleichheit bezüglich der Ausbeute glaubt Schönbein mit Temperaturverschiedenheiten zusammenhängend. Zur Darstellung von gröfseren Mengen des nitrithaltigen Wassers giefst man in eine leere erhitzte Destillirblase nach und nach kleine, rasch verdampfende Mengen destillirten Wassers. Werden gröfsere Mengen dieses Wassers mit Kali versetzt eingedampft, so enthält der bleibende Rückstand salpetrigs. Kali. — Bringt man destillirtes Wasser in einer Porcellanschale zum Sieden, so enthalten die entweichenden Dämpfe ebenfalls Nitrit. Läfst man Wasser bei niedrigeren Temperaturen, z. B. bei 40 bis 70°, in offener Luft verdampfen, so giebt nach einiger Zeit die rückstän-

(1) J. pr. Chem. LXXXVI, 129; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 1; Dingl. pol. J. CLXVI, 147; Ann. ch. phys. [3] LXVII, 371; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 625, 631, 639; Instit. 1862, 429; Rép. chim. pure V, 190; Chem. News VI, 241. — St. Hunt (Compt. rend. LV, 460; Instit. 1862, 326; Phil. Mag. [4] XXV, 27; Sill. Am. J. [2] XXXV, 217; Rép. chim. pure IV, 402) hat in einer Abhandlung über die Nitrification den von Schönbein mitgetheilten Beobachtungen ähnliche veröffentlicht. — (2) Es können auch silberne, kupferne, eiserne, thönerne u. a. Gefäfse angewendet werden.

Salpetrigs. Salze. dige Flüssigkeit Reactionen auf salpetrigs. Kali (1). Dafs selbst bei gewöhnlicher Temperatur Nitrit entsteht, kann man leicht nachweisen, wenn man mit Wasser getränktes Filtrirpapier oder Leinwand in einem verschlossenen oder offenen Zimmer bei gewöhnlicher Temperatur trocknen läfst. Zieht man jene nachher mit wenig Wasser aus, so läfst sich in diesem das Nitrit nachweisen. Alles gewaschene Linnenzeug liefert, mit wenig Wasser ausgezogen, eine Flüssigkeit, welche Nitrit enthält. Auch in Filtrirpapier finden sich Spuren des Salzes, wie man dasselbe auch erhält, wenn man mit Wasser benetzten reinen Sand trocknen läfst. Schönbein hat auch beobachtet, dafs Deckplatten aus böhmischem Glas, welche Jahre lang in einer vom Laboratorium entfernten Vorrathskammer gelegen hatten und noch nicht gebraucht worden waren, beim Befeuchten, namentlich an der mattgeschliffenen Seite, angesäuerten Jodkaliumstärkekleister bläuten. Andere ungebrauchte Glasgeräthschaften zeigten ein ähnliches Verhalten. Der Nitritgehalt des Rückstandes von den eben besprochenen Flüssigkeiten wächst mit der Menge des verdunsteten Wassers; war dies Wasser kalihaltig, so fallen die Nitritreactionen noch stärker aus und es ist daher auch leicht erklärlich, warum kalkhaltiges Quellwasser bei der Verdunstung unter sonst gleichen Umständen etwas nitritreicher als das reine Wasser wird. — Bezüglich der Frage, wie oder aus was unter den erwähnten Umständen das salpetrigs. Ammoniak sich bilde, nimmt Schönbein an, dafs sich der atmosphärische Stickstoff unmittelbar mit dem verdampfenden Wasser zu jenem Salz verbinde. Ob dabei die Dampfform des Wassers unerläfslich sei, läfst Schönbein unentschieden, theilt aber die Thatsache mit, dafs sich in Wasser, welches mehrere Wochen lang in einem

(1) Vgl. über ähnliche Beobachtungen Schöffer, Sill. Am. J. [2] XXXV, 409.

verschlossenen Gefäfs mit viel Luft in Berührung war, kein Nitrit nachweisen liefs. — Wenn nun nicht daran zu zweifeln ist, dafs unter dem Einflufs der Wärme aus Wasser und Luft salpetrigs. Ammoniak gebildet wird, so mufs dieses Salz auch bei der Verbrennung der Körper in der gewöhnlichen Atmosphäre entstehen (1). In den Verbrennungsproducten des Holzes, des Oels, des Leuchtgases läfst sich Nitrit nachweisen. Es bildet sich auch bei der Verbrennung der Steinkohle, nur findet sich wegen der dabei auftretenden schwefligen Säure in den Producten hauptsächlich schwefels. Ammoniak und nur wenig Nitrit. Wird Phosphor unter einer Glocke in feuchter Luft verbrannt, so findet sich in dem Sperrwasser Ammoniak und in der Luft der Glasglocke spurenweise Stickoxyd und Untersalpetersäure. Beim langsamen Verbrennen des Phosphors enthält die Luft unzersetztes salpetrigs. Ammoniak. Wird Arsen in einem mit Wasser abgesperrten Luftraum nahezu bei der Temperatur erhalten, bei welcher es zu rauchen beginnt, so enthält alsdann das Wasser arsenige Säure, Spuren von Arsensäure und Ammoniak; salpetrige Säure ist nicht vorhanden; dieselbe wird wohl unmittelbar nach ihrer Entstehung durch das verbrennende Metall oder durch die gebildete arsenige Säure wieder zersetzt. In Wasser, über welchem Schwefel in atmosphärischer Luft verbrannt worden, findet sich neben schwefliger Säure und kleinen Mengen Schwefelsäure auch Ammoniak, welches auch in aller von Schönbein bis jetzt untersuchten englischen Schwefelsäure nachzuweisen war. — Bezüglich der allgemeinen Schlufsfolgerungen, welche Schönbein aus den vorstehenden Thatsachen zieht, heben wir hervor, dafs Er annimmt, bei der s. g. spontanen Nitrification spiele die im Vorhergehenden beschriebene Bildung des salpetrigs. Ammoniaks die Haupt-

Salpetrigs. Salze.

(1) Vgl. übrigens Böttger, Jahresber. f. 1861, 153 und Bence Jones, Jahresber. f. 1851, 328.

Salpetrigs. Salze.

rolle. Das alsdann durch Umsetzung entstehende salpetrigs. Kali (1) wird, fortwährend ozonhaltiger Luft ausgesetzt, allmälig in salpeters. Salz verwandelt. In regenreichen Gegenden können sich natürlich diese Salze im Freien nicht merklich anhäufen, sie werden im Verhältnifs ihrer Bildung immer wieder vom atmosphärischen Wasser weggewaschen, woher es kommt, dafs im Quell-, Flufs-, Seewasser u. s. w. fast stets Spuren eines Nitrats sich nachweisen lassen (2). In tropischen Gegenden sind dagegen zur Ansammlung des Salpeters günstige Bedingungen vorhanden. Das bei der Wasserverdampfung gleichzeitig mit der salpetrigen Säure gebildete Ammoniak kann natürlich auch znr Salpeterbildung beitragen und daher die Säure spontan gebildeter Nitrate einen doppelten Ursprung haben. Aus Vorstehendem ergiebt sich, dafs zur Bildung salpeters. Salze das Vorhandensein ammoniakerzeugender Materien nicht unbedingt nothwendig ist. — An die vorstehenden Mittheilungen reiht Schönbein Betrachtungen über die Bildung des Salmiaks in der Nähe von Vulcanen, wie über die Quellen des zur Pflanzenernährung nothwendigen Stickstoffs.

Schönbein hat auch Mittheilungen über das Vorkommen des salpetrigs. Ammoniaks in thierischen Flüssigkeiten gemacht. Es gelang Ihm, dasselbe im Speichel und Nasenschleim nachzuweisen, jedoch giebt der Speichel von verschiedenen Personen und der zu verschiedenen Tageszeiten gesammelte nicht immer eine gleich intensive Reaction mit angesäuertem Jodkaliumstärkekleister. — Auch von F. Goppelsröder (3) sind Beiträge zum Studium der

(1) Nach Schönbein enthält das käufliche s. g. chemisch reine Kalihydrat Spuren von Nitrit; auch in Kalkhydrat und selbst in gebranntem Kalk können Spuren davon nachgewiesen werden. — (2) Ueber das Vorkommen von salpetrigs. Salzen in natürlichen Gewässern vgl. auch Zeitschr. anal. Chem. I, 244. — (3) Pogg. Ann. CXVII, 125; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 286; Dingl. pol. J. CLXIV, 387.

Salpetrigs. Salze.

Salpeterbildung veröffentlicht worden, durch welche hauptsächlich weitere Stützen für die schon von Schönbein ausgesprochene Ansicht, es gehe bei der Nitrification die Nitratbildung durch die Nitritbildung hindurch (1), gegeben werden sollen.

J. Lang (2) hat Beiträge zur Kenntnifs der salpetrigs. Salze geliefert. Unter den zur Reindarstellung dieser Salze vorgeschlagenen Methoden giebt Lang der von Mitscherlich (3) den Vorzug, nach welcher das salpetrigs. Silberoxyd durch die entsprechenden Chloride zersetzt wird. Einige Salze wurden durch Zersetzung des salpetrigs. Baryts mit den Sulfaten gewonnen; für das Kalisalz ist auch die Zersetzung des salpetrigs. Kali-Bleioxyds mittelst kohlens. Kali's empfehlenswerth. Da die meisten Salze leicht löslich sind, das Silbersalz aber schwer löslich, so bewirkt man die doppelte Zersetzung leicht durch Zusammenreiben der trockenen Salze und Zusatz der zur Lösung der neuen Verbindung eben nöthigen Menge Wasser; man vermeidet hierdurch zu langes Abdunsten, bei welchem die Luft zersetzend wirkt. Die Lösungen wurden im luftleeren Raume eingedampft, die gewonnenen Krystalle zuerst in einem Strom Wasserstoffgas von gewöhnlicher Temperatur, dann in einem solchen von 100° getrocknet. — Das *salpetrigs. Kali* $KO, NO_3 + HO$ ist farblos, bildet mikroscopische, prismatische Krystalle von schwach alkalischer Reaction, welche an der Luft zerfliefsen, sich in kaltem Alkohol nicht, in heifsem etwas lösen. In Lösung nimmt das Salz langsam Sauerstoff aus der Luft auf. Mit Schwefelsäure versetzter Alkohol veranlafst bei seiner Einwirkung auf das Salz die Bildung

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 157. — (2) J. pr. Chem. LXXXVI, 295; Pogg. Ann. CXVIII, 282; im Ausz. J. pharm. [3] XLII, 341; Rép. chim. pure V, 77. — Bezüglich vieler der beschriebenen Salze vgl. Fischer Jahresber. f. 1847-1848, 383. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., I, 811.

Salpetrigs. Salze.

von schwefels. Kali und Salpeteräther ohne Gasentwickelung. Das *Natronsalz* NaO, NO_3 ist luftbeständig, sonst verhält es sich dem vorigen ähnlich. Das *Lithionsalz* LiO, NO_3 + HO, bildet eine zerfliefsliche, krystallinische, schwach alkalische, in Alkohol leicht lösliche Masse. Das *Barytsalz* BaO, NO_3 + HO, welches sich beim Erhitzen des salpeters. Baryts in geringer Menge bildet, krystallisirt in regulären, meist concentrisch gruppirten, sechsseitigen Prismen, welche völlig luftbeständig sind, sich mit alkalischer Reaction leicht in Wasser, in 64 Th. Alkohol von 94 pC. bei gewöhnlicher Temperatur, leicht in kochendem Weingeist lösen. Die Lösung nimmt keinen Sauerstoff aus der Luft auf. Das *Strontiansalz*, SrO, NO_3 bildet feine, seidenglänzende, luftbeständige Nadeln, welche sich leicht in Wasser, nur sehr schwer in kochendem Alkohol lösen. Das *Kalksalz* CaO, NO_3 + HO, ist zerfliefslich und nur wenig in Alkohol löslich. Das *Magnesiasalz*, MgO, NO_3 + 3 HO bildet eine blätterige, zerfliefsliche Masse, welche schon bei 100° Stickoxyd entwickelt und selbst in wässeriger Lösung beim Kochen zersetzt wird. Dem schwer löslichen *Zinksalz*, welches dem vorigen Salze sehr ähnlich ist, scheint die Formel ZnO, NO_3 + 3 HO zuzukommen. Das *Manganoxydulsalz* existirt nur in Lösung. Das *Kobaltoxydulsalz* schiefst in schwarzbraunen oder rothbraunen Krystallen an, welche sich in Wasser lösen und mit Kali einen braunen Niederschlag geben, also Oxyd enthalten. Das *Nickeloxydulsalz*, NiO, NO_3, bildet rothgelbe, luftbeständige Krystalle, welche sich trocken bis 100° ohne Zersetzung, in Wasser aber nur bis zu 80° erhitzen lassen. In Wasser löst sich das Salz mit grüner, in Ammoniak mit blauer Farbe. Salpetrigs. Salze von *Eisenoxydul* und *Zinnoxydul* konnten nicht erhalten werden; das *Kupferoxydsalz* existirt nur in gelöster Form. Das *Cadmiumsalz*, CdO, NO_3 + HO, verhält sich ganz so wie das Zinksalz; das gelbe, krystallinische *Bleisalz* PbO, NO_3 + HO ist luftbeständig, leicht löslich in Wasser und zer-

setzt sich beim Kochen (1). Das *Quecksilberoxydulsalz* scheint nicht zu existiren. Durch doppelte Zersetzung von Quecksilberchlorid mit salpetrigs. Silberoxyd entsteht kein salpetrigs. Quecksilberoxyd; das beim Verdunsten sich ausscheidende Salz ist $3\,HgO, NO_3 + HO$. Das *Silbersalz* AgO, NO_3, hat alle von Mitscherlich (2) und von Fischer beschriebenen Eigenschaften. Im trockenen Zustande fängt es erst bei 140° an sich zu zerlegen, in wässeriger Lösung schon unter 100°, wefshalb es nicht gut umkrystallisirt werden kann. — Lang hat auch einige salpetrigs. Doppelsalze des Kali's dargestellt. Sie wurden durch Vermischen des salpetrigs. Kali's mit einem salpetrigs.- oder essigs. Metalloxydsalz und Auskrystallisiren dargestellt. Das *Kali-Baryt-Doppelsalz*, $BaO, NO_3 + KO, NO_3 + HO$, krystallisirt in langen, feinen Nadeln, die luftbeständig, leicht in Wasser und nicht in Alkohol löslich sind. Aehnliche Verbindungen bildet das salpetrigs. Kali mit den salpetrigs. Salzen des Kalks, der Magnesia und des Strontians, von welchen das letztere luftbeständig, die beiden ersteren zerfliefslich sind. Das *salpetrigs. Kali-Zinkoxyd*, $KO, NO_3 + ZnO, NO_3 + HO$, krystallisirt in kurzen, gelben, zerfliefslichen und leicht zersetzbaren Prismen. Das *salpetrigs. Kali-Nickeloxydul*, $2\,KO, NO_3 + NiO, NO_3$, bildet braune, octaëdrische Krystalle, welche sich in Wasser mit grüner Farbe, in Alkohol nicht lösen, aber beim Kochen mit demselben sich zersetzen. — Das *Nickel-Baryt-Doppelsalz* $2\,BaO, NO_3 + NiO, NO_3$, ist ein hellrothes, in Wasser mit grüner Farbe lösliches Pulver. Ein Tripelsalz von Kali, Baryt und Nickeloxydul erhält man durch Vermischen von essigs. Nickeloxydul mit dem Kali-Barytsalz oder von Kali-Nickeloxydulsalz mit essigs. Baryt in braungelben, mikroscopischen Tafeln, welche sich in

Salpetrigs. Salze.

(1) Bezüglich der Krystallform vgl. Jahresber. f. 1847-1848, 385. Vgl. auch Gomès, Jahresber. f. 1852, 396; Bromeis, Jahresber. f. 1849, 280. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., III, 622.

Salpetrigs. Salze. kaltem Wasser schwer lösen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel KO, NO_3 + BaO, NO_3 + NiO, NO_3. Das *Kali-Cadmium-Doppelsalz* erhält man in zwei Mischungsverhältnissen, die sich beide nacheinander aus dem Gemisch von essigs. Cadmiumoxyd mit überschüssigem salpetrigs. Kali abscheiden. Das erste Salz KO, NO_3 + CdO, NO_3, krystallisirt in schiefen einseitigen, glänzenden Prismen von gelber Farbe, das zweite 2 (KO, NO_3) + CdO, NO_3, bildet minderglänzende, gelbe tafelförmige Krystalle. Das *Kali-Bleioxyd-Doppelsalz*, KO, NO_3 + PbO, NO_3 + HO, schiefst in braungelben, rhombischen Prismen an. Beim Mischen von salpeters. Bleioxyd mit einem grofsen Ueberschufs von salpetrigs. Kali erhält man feine, lange Prismen, welche schwerer löslich als das vorige Salz sind, und eine Verbindung zweier Doppelsalze zu sein scheinen, nämlich : (PbO, NO_5 + KO, NO_5) + 2 (KO, NO_3 + PbO, NO_3). Das *Quecksilberoxyd-Kali-Doppelsalz*, KO, NO_3 + HgO, NO_3, bildet strohgelbe Prismen, das *Silberoxyd-Kali-Doppelsalz* AgO, NO_3 + KO, NO_3 + HO, hellgelbe, dem Salpeter ähnliche Prismen, welche sich in wenig Wasser unzersetzt lösen, durch viel Wasser zersetzt werden. — Es ist Lang nicht gelungen, mit den salpetrigs. Salzen des Natrons oder Ammoniaks ähnliche Doppelsalze wie mit denen des Kali's zu erhalten; ihre zu bedeutende Löslichkeit macht es unmöglich, sie in Krystallen abzuscheiden. — Bezüglich der von Lang gegebenen Methode zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure verweisen wir auf den Bericht über analytische Chemie.

Jodstickstoff. Nach einer vorläufigen Mittheilung von C. Stahlschmidt (1) tritt beim Zusammenbringen von Jodstickstoff mit Jodmethyl bei Anwendung einigermafsen erheblicher Massen Erwärmung ein; es bildet sich nach einiger Zeit eine braune Flüssigkeit, aus welcher sich ein pulver-

(1) Pogg. Ann. CXV, 653; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 365.

förmiger Körper abscheidet. Beim längeren Stehenlassen bilden sich dunkelgefärbte Krystalle desselben Körpers, welche sich schwer in kochendem Alkohol lösen und daraus in gelben, speerförmigen Blättchen krystallisiren. Die ursprüngliche braune Mutterlauge liefert beim Abdampfen neue Mengen der gelben Substanz und zuletzt erhält man glänzende, grüne Krystalle.

Stickstoffmetalle.

Fr. Briegleb und A. Geuther (1) haben Untersuchungen über das Stickstoffmagnesium und die Affinitäten des Stickgases zu Metallen veröffentlicht. — Beim Erhitzen von reinem, nach der Methode von Deville und Caron (2) dargestelltem *Magnesium* in Ammoniakgas, veränderte sich das Metall zuerst bei angehender Glühhitze, es schwoll hahnenkammartig an und erhielt ein schwarzes Aussehen. Das zur Entfernung von etwa anhängendem Ammoniak sofort über Schwefelsäure gebrachte Product, entwickelte beim späteren Schmelzen mit Kalihydrat deutlich Ammoniak. Ein zweiter Versuch lieferte aufser der schwarzen Substanz noch einen weifsen und einen gelben Körper, welcher mit Kali reichlich Ammoniak entwickelte und daher für die reine Verbindung angesehen wurde, während die erstere schwarze Masse ihre Farbe reducirtem Silicium verdankt, die weifse dagegen von einem Luft- oder Feuchtigkeitsgehalt des Gases herrührende Magnesia sein konnte. Bei Ihren weiteren Versuchen liefsen die Verfasser auf Magnesiumfeile, statt des Ammoniakgases, da dasselbe erst bei einer Temperatur einwirkte, bei welcher es eine Zersetzung für sich erleiden mufste, reines Stickgas einwirken. Man brachte die Magnesiumfeile in Porcellanschiffchen in ein Porcellanrohr, leitete

(1) Nachr. d. königl. Gesellsch. d. Wissensch. in Göttingen 1862, 237; Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 228; kurz in Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 476; Instit. 1863, 144; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 791; Rép. chim. pure V, 7; N. Arch. ph. nat. XV, 66. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 148.

Stickstoffmetalle. trockenes und sauerstofffreies Stickgas hindurch und erhitzte, sobald alle Luft verdrängt war, bei mäſsigem Gasstrom rasch zum starken Glühen. Die Verfasser erhielten so unter lebhafter Absorption des Gases eine fast rein gelbe Substanz. Dieselbe war immer mit etwas Magnesia verunreinigt, die theils durch den Feuchtigkeitsgehalt des Gasstromes, theils durch Reduction der Kieselsäure des Porcellans gebildet wird. Eine weitere Vermehrung dieser Verunreinigung tritt noch ein, sobald das Product mit der Luft in Berührung kommt, indem deren Feuchtigkeitsgehalt sofort sich damit zu Magnesia und Ammoniak umsetzt. Die Analysen des so dargestellten Stickstoffmagnesiums ergaben Zahlen, welche hinlänglich der Formel Mg_3N entsprechen. Das Stickstoffmagnesium stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine grünlich-gelbe, amorphe Masse dar (1), welche beim Erhitzen bräunlich-gelb, in der Rothgluth braungelb wird. Beim Erhitzen in trockenem Sauerstoffgas wird es unter lebhaftem Glanze zu Magnesia oxydirt. Durch Luft und Wasser wird es zersetzt; mit letzterem ist die Reaction so heftig, daſs das Wasser zum Sieden kommt. Verdünnte und concentrirte Säuren, mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure, bilden Ammoniak- und Magnesiasalz schon in der Kälte, Schwefelsäure erst beim Erwärmen unter Entwickelung von schwefliger Säure; Chlorgas giebt damit in der Hitze Chlorammonium und Chlormagnesium; Schwefelwasserstoff Schwefelammonium und Schwefelmagnesium. Trockenes Kohlensäuregas wie trockenes Kohlenoxyd zersetzen das Stickstoffmagnesium erst bei der Hitze eines gut ziehenden Wind-

(1) Deville und Caron (Jahresber. f. 1857, 148) erhielten beim Verflüchtigen von unreinem Magnesium das destillirte Magnesium mit farblosen durchsichtigen Nadeln bedeckt, die sich leicht unter Bildung von Magnesia und Ammoniak zersetzten und daher für Stickstoffmagnesium gehalten wurden. Briegleb und Geuther haben niemals etwas Derartiges beobachtet.

Stickstoffmetalle.

ofens zu Magnesia, unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Cyan. — Leitet man den Dampf von Phosphorsuperchlorid im Stickgasstrom über erhitztes Stickstoffmagnesium, so verwandelt sich dasselbe scheinbar ohne Gasentwickelung in eine grauweiſse Substanz, welche, in Wasser geworfen, unter Zischen sich theilweise löst. Die Substanz konnte, selbst bei Anwendung ziemlich concentrirter Salzsäure, nicht ganz von Magnesia befreit werden. Die Verfasser vermuthen, daſs die beschriebene Reaction nach der Gleichung $3PCl_5 + 5Mg_3N = 15MgCl + P_3N_5$, verläuft. Phosphoroxychlorid, welches in einer offenen Röhre mit Stickstoffmagnesium erhitzt, unverändert abdestillirt, wirkt beim Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 160 bis 180° ein. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Oxychlorids bleibt alsdann ein bei 220° schmelzender Rückstand, der sich unter starker Erwärmung fast vollständig in Wasser löst. Aus dem sauer reagirenden Filtrat fällt essigs. Baryt einen Niederschlag, welchen die Verfasser für metaphosphors. Baryt halten. Absoluter Alkohol wie auch Jodäthyl wirken selbst beim Erhitzen in verschlossenen Röhren auf 160° auf Stickstoffmagnesium nicht ein. — Wird *Zink* in Form von Feilspähnen ebenso wie das Magnesium im Stickgasstrom behandelt, so bedeckt es sich mit einem grauen Ueberzug, der mit Kali etwas Ammoniak entwickelt (1). — Durch Reduction von oxals. Eisenoxydul erhaltenes reines *Eisen* nahm im Stickgasstrome je nach der Hitze der es ausgesetzt wurde um 1,33 bis 2,16 pC. zu. Das Eisen entwickelte alsdann beim Schmelzen mit Kalihydrat deutlich Ammoniak; nach seiner Auflösung in Salzsäure enthielt die Flüssigkeit Ammoniaksalz (2). — *Aluminium* nahm im Stickstoffstrom beim Er-

(1) Stickstoffzink NZn_3 ist auf anderem Wege von Frankland erhalten worden; Jahresber. f. 1857, 418. — (2) Vgl. über Stickstoffeisen Jahresber. f. 1852, 398; Jahresber. f. 1861, 283 f., 305.

Stickstoffmetalle.

hitzen bis zur stärksten Glühhitze 3 pC. an Gewicht zu; es zeigte auf der Oberfläche einen weifsen Anflug, im Innern war es bräunlichgelb angelaufen und nicht geschmolzen; mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelte es stark Ammoniak. Wegen der Verunreinigung des Aluminiums mit Silicium und Eisen läfst sich aus dem Angeführten nicht mit Sicherheit auf die Verbindbarkeit des ersteren mit Stickstoff schliefsen. — Nach der Methode von Wöhler dargestelltes metallisches *Chrom* nahm nach mehrmaligem Behandeln mit Stickstoff in der Glühhitze um 18,7 pC. zu. Die Analyse des, mit Salzsäure völlig erschöpften, ausgewaschenen und getrockneten schwarzen Productes ergab die der Formel Cr_2N entsprechende Chrommenge. Es zeigte alle Eigenschaften des von Ufer (1) mit Hülfe von violettem Chromchlorid und trockenem Ammoniakgas erhaltenen Stickstoffchroms. — Versuche, metallisches *Wolfram* und *Molybdän* mit Stickstoff direct zu verbinden, ergaben negative Resultate (2).

Atmosphärische Luft.

Es ist von H. Karsten (3) früher gezeigt worden, dafs trockene, stickstofffreie organische Körper wie Zucker, Stärkemehl, arabisches Gummi, Wachs, Colophonium u. a. sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Sauerstoff der Atmosphäre zu Kohlensäure und Wasser verbinden, und dafs diese Oxydation in noch höherem Grade bei Anwesenheit von Wasser stattfindet. Ist die Einwirkung des Sauerstoffs eine unvollkommene, so gehen die organischen Verbindungen in Fäulnifs über, d. h. sie geben neben Kohlensäure auch Kohlenwasserstoffgase und andere gasförmige, bisher meist nicht genau bekannte Verbindungen (4), während sie bei vollkommenem Abschlufs

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 174 ff. — (2) Beide Stickstoffmetalle sind in anderer Weise von Wöhler erhalten worden; Jahresber. f. 1858, 158. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 505. — (4) Vgl. Boussingault Jahresber. f. 1861, 733.

des Sauerstoffgases unverändert bleiben. — Karsten (1) hat nun im Anschlufs an diese Untersuchungen zu bestimmen versucht, wie sich diese gasförmigen Kohlenstoffverbindungen des Fäulnifsprocesses und die neben ihnen in der Atmosphäre vorhandenen dampfförmigen und festen organischen Körper (2) (Riechstoffe u. s. w.), welche für den Lebensprocefs des thierischen Organismus (als Miasmen) von so hoher Bedeutung sind, während ihrer Verbreitung in der Atmosphäre verhalten. Atmosphärische Luft, durch Kalilauge von der schon vorhandenen Kohlensäure befreit, wurde durch eine Reihe von Apparaten geleitet, welche abwechselnd mit kohlensäurefreier Luft und mit Kalkwasser gefüllt waren. Bei der Zusammensetzung der Apparate waren alle Caoutchouc- und Korkverbindungen vermieden, die Resultate mufsten sich sonst trüben, da, wie sich Karsten überzeugte, beim Durchgang von atmosphärischer Luft durch ein Caoutchoucrohr die Oxydation desselben nicht unbedeutend ist. Nachdem etwa 60 Liter Luft, welche in einzelnen Blasen durch die Flüssigkeit strich, durch den Apparat geprefst worden waren, zeigte sich sowohl in dem ersten, mit Kalkwasser gefüllten Apparate an der inneren Wandung ein weifser Beschlag von kohlens. Kalk, wie auch in sämmtlichen anderen Apparaten, dessen Menge zwar unbedeutend, aber dennoch deutlich nachweisbar war. Da dem Ergebnifs dieses Versuchs entgegengesetzt werden könnte, dafs die Lösung von Kalihydrat nicht hinreichend gewesen sei, die schon in der Atmosphäre vorhandene Kohlensäure zu binden, und da Eliot und

Atmosphärische Luft.

(1) Pogg. Ann. CXV, 343; Arch. Pharm. [2] CXI, 122; Phil. Mag. [4] XXIII, 541; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 127; bezüglich der Abscheidung der Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft Zeitschr. anal. Chem. I, 357. — (2) Vgl. Pasteur Jahresber. f. 1861, 159 ff. — Ueber die Bildung von Infusorien in, organische Stoffe enthaltenden, Flüssigkeiten in Berührung mit reiner Luft sind von J. Wyman (Chem. News VI, 109) Mittheilungen gemacht worden.

Atmosphärische Luft. Storer (1) die Behauptung aufgestellt haben, die atmosphärische Luft könne durch eine Lösung von Kalihydrat oder Kalkwasser überhaupt nicht gänzlich von Kohlensäure befreit werden, wurde der obige Versuch wiederholt, und zwar unter Anwendung von vorher ausgeglühter Luft, wobei eine Bildung von kohlens. Kalk in den Apparaten durchaus nicht beobachtet werden konnte. Karsten schliefst aus den beschriebenen Versuchen, dafs die von dem Kalkwasser absorbirte Kohlensäure als ein Oxydationsproduct der in der Luft enthaltenen Kohlenstoffverbindungen anzusehen ist. — Dies Resultat, wie das oben angeführte Verhalten eines Caoutchoucrohrs beim Durchstreichen von atmosphärischer Luft zeigen uns die beiden Fehlerquellen der Versuche von Eliot und Storer; vermeidet man die Anwendung von Caoutchoucschläuchen oder Korken und leitet man die Luft vor dem Eintreten in die Kalilauge und in das Kalkwasser durch eine lange Schicht glühenden Kupferoxyds, so wird die Luft vollkommen frei von Kohlensäure erhalten.

Eine Zusammenstellung verschiedener Untersuchungen über die Luft in Städten, hauptsächlich in sanitätlicher Rücksicht, findet sich Chem. News. V, 146.

Ammoniak. Zur Darstellung von wässerigem Ammoniak hat R. Fresenius (2) ein von dem gewöhnlichen etwas abweichendes Verfahren angegeben und den dazu geeigneten Apparat beschrieben. In ein gufseisernes Entwickelungsgefäfs, welches mit Waschflasche, Kühlapparat und einer, 42 Pfund Wasser enthaltenden Vorlage verbunden ist, wird ein durch ein Sieb geschlagenes Gemisch von 13 Pfund krystallisirtem gelbem oder grauem, aber nicht brenzlichem Salmiak, 7 Pfund rohem schwefels. Ammoniak mit 20 Pfund Kalk, der mit 8 Pfund Wasser zu pulverigem Hydrat ge-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 821. — (2) Zeitschr. anal. Chem. I, 186; Dingl. pol. J. CLXV, 42; im Ausz. Rép. chim. appliquée IV, 244.

löscht ist, in abwechselnden Schichten eingetragen, das Ganze trocken gemischt, mit 16 Pfund Wasser übergossen und der Apparat geschlossen. Die gleichzeitige Verwendung von Salmiak und schwefels. Ammoniak verhindert einerseits durch die Bildung von schwefels. Kalk das starke Zusammenbacken des zurückbleibenden basischen Chlorcalciums, andererseits ist man nicht genöthigt, eine so grofse Wassermenge in den Apparat zu geben, wie es bei der alleinigen Anwendung von schwefels. Ammoniak nothwendig ist. Man erhitzt in den ersten Stunden nicht stark, nach etwa 5 bis 6 Stunden ist der gröfste Theil des Ammoniaks übergegangen. Man hört am Besten zu feuern auf, sobald in der zwischen Waschflasche und Kühlapparat befindlichen, zur Vermeidung des Ueberspritzens angebrachten Vorlage weifse Nebel auftreten, welche den Beginn der trockenen Destillation der, den Ammoniaksalzen beigemengten organischen Stoffe anzeigen. Ammoniak.

Fr. Schlun hat auf Veranlassung von K. Kraut (1) Versuche darüber angestellt, ob bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Körper die ganze Menge des fortgehenden Stickstoffs als Ammoniak oder in ammoniakähnlichen Verbindungen austritt, oder ob ein Theil desselben als Stickgas erhalten wird. Bei der trockenen Destillation von Hornpulver, wie bei der von norwegischem Fischguano (getrocknetem Fischfleisch), und nachherigem Ueberstreichen der Producte über glühenden Natronkalk ergab sich das Resultat, dafs dabei kein Stickgas oder irgend ein anderes Product, dem die Fähigkeit abgeht, mit Natronkalk ammoniakalische Producte zu liefern, gebildet worden wär.

H. Schiff (2) hat in einer Abhandlung „zur Kenntnifs der metallhaltigen Ammoniumradikale" neue Ansichten Metallhaltige Ammoniumradicale.

(1) Arch. Pharm. [2] CXI, 11; J. pr. Chem. LXXXVII, 68; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 452. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 1; Rép. chim. pure IV, 380.

Metallhaltige Ammonium-radicale.

bezüglich der Constitution derselben entwickelt. Er bezieht die Metallamine auf den monoatomen NH_3-, diatomen N_2H_6- und triatomen N_3H_9-Typus, wobei Er annimmt, daſs die mehrbasischen Radicale auch mono- und resp. ditype Verbindungen zu bilden vermögen. Für die mehrsäurigen Metallamine nimmt Er die Möglichkeit der Bildung mehrerer Reihen von Salzen an und bemerkt, daſs die Anzahl der, leicht durch Sauerstoffradicale vertretbaren Wasserstoffäquivalente nicht immer dem Typus (der Atomicität) der Verbindung entsprechend ist. Die ein- oder mehrbasischen Metalläquivalente betrachtet Er so lange als ein Untheilbares in den ammoniakalischen Verbindungen, als nicht thatsächliche Veränderungen wie z. B. Oxydationen oder Desoxydationen eintreten. Derartige Veränderungen gehen bei den Metallaminen allmälig vor sich und berechtigen daher zu der Annahme, daſs Zwischenglieder von intermediärer Basicität entstehen können. Was die von Schiff angenommene Nomenclatur betrifft, so erläutern wir dieselbe an folgendem Beispiel. Das Kobalt bildet in der Oxydulfunction das Ammoniummolecül $NCoH_3$, welches Kobaltosonium genannt wird; das intermediäre Glied N_2, $\overset{\prime}{Co}\Theta$, H_7 erhält den Namen Oxykobaltonium, die Verbindung N_3, $\overset{\prime\prime\prime}{Co}$, H_9 den Namen Kobalticonium. Treten ein oder mehrere Aequivalente Ammonium (Am) an die Stelle des Wasserstoffs, so wird dies durch die Vorsylbe Ami angedeutet, welcher je nach Bedürfniſs das griechische Zahlwort beigefügt wird. Die metallhaltigen Aminverbindungen theilt Schiff in drei groſse Gruppen ein : A. die *Metallamide*; Ammoniake, in welchen Wasserstoff durch Metall (M) vertreten ist; B. die *Metallamine*, Ammonium (resp. Ammoniumsalze), worin Wasserstoff durch Metall vertreten ist und C. die *Amimetallamine*; Metallamine, in welchen Wasserstoff durch Ammonium vertreten ist. (Bezüglich der speciellen Verhältnisse der Kobaltbasen u. s. w. vgl. bei Kobalt).

Metalle im Allgemeinen. Legirungen.

A. Riche (1) hat einen Beitrag zu der Frage über die Verbindung der Metalle unter einander in gewissen stöchiometrischen Verhältnissen geliefert, indem Er Metalle in verschiedenen Proportionen zusammenschmolz und das Maximum der Contraction ermittelte. Die Legirungen wurden direct durch Zusammenschmelzen in irdenen Tiegeln bereitet und in lange, schmale gufseiserne Formen gegossen, damit fast augenblickliche allseitige Erstarrung eintrat. Das specif. Gewicht wurde vom ganzen Barren auf der hydrostatischen Wage bei 18° genommen oder auf 18° berechnet.

	Spec. Gew.		
	gefunden	berechnet	Differenz
Sn_5Pb	8,046	8,047	— 0,001
Sn_4Pb	8,195	8,193	+ 0,002
$Sn_{3^1/_2}Pb$	8,291	8,289	+ 0,002
Sn_3Pb	8,414	8,407	+ 0,007
$Sn_{2^1/_2}Pb$	8,565	8,562	+ 0,003
Sn_2Pb	8,766	8,764	+ 0,002
$Sn_{1^1/_2}Pb$	9,046	9,044	+ 0,002
SnPb	9,451	9,455	— 0,004
$SnPb_2$	10,110	10,115	— 0,005
$SnPb_3$	10,419	10,437	— 0,018
Bi_2Pb	10,232	10,099	+ 0,133
BiPb	10,519	10,288	+ 0,231
$BiPb_2$	10,931	10,536	+ 0,395
$BiPb_{2^1/_2}$	11,038	10,622	+ 0,416
$BiPb_3$	11,108	10,488	+ 0,660
$BiPb_{3^1/_2}$	11,166	10,748	+ 0,418
$BiPb_4$	11,194	10,797	+ 0,397
$BiPb_5$	11,209	10,874	+ 0,335
$BiPb_6$	11,225	10,932	+ 0,293
$BiPb_7$	11,235	10,979	+ 0,254
Sb_4Pb	7,214	7,237	— 0,023
Sb_3Pb	7,361	7,385	— 0,024
Sb_2Pb	7,622	7,651	— 0,029
SbPb	8,233	8,271	— 0,038

(1) Compt. rend. LV, 143; J. pr. Chem. LXXXVIII, 69; Rép. chim. appliquée IV, 344; Rép. chim. pure IV, 323.

Legirungen.

	Spec. Gew. gefunden	Spec. Gew. berechnet	Differenz
$SbPb_2$	8,999	9,046	— 0,047
$SbPb_3$	9,502	9,510	— 0,008
$SbPb_4$	9,817	9,819	— 0,002
$SbPb_5$	10,040	10,040	0
$SbPb_6$	10,211	10,206	+ 0,005
$SbPb_7$	10,344	10,335	+ 0,009
$SbPb_8$	10,455	10,438	+ 0,017
$SbPb_9$	10,541	10,521	+ 0,020
$SbPb_{10}$	10,615	10,592	+ 0,023
$SbPb_{11}$	10,673	10,652	+ 0,021
$SbPb_{12}$	10,722	10,702	+ 0,020
$SbPb_{13}$	10,764	10,746	+ 0,018
$SbPb_{14}$	10,802	10,785	+ 0,017
Bi_2Sn	9,434	9,426	+ 0,008
$BiSn$	9,145	9,135	+ 0,010
$BiSn_2$	8,754	8,740	+ 0,014
$BiSn_3$	8,506	8,491	+ 0,015
$BiSn_4$	8,327	8,306	+ 0,021
$BiSn_5$	8,199	8,174	+ 0,025
$BiSn_6$	8,097	8,073	+ 0,024
$BiSn_7$	8,017	7,994	+ 0,023.

Spec. Gew. des angewandten Zinns = 7,30
" " " " Bleis = 11,364
" " " " Wismuths = 9,830
" " " " Antimons = 6,641.

Für die *Zinnbleilegirungen* tritt bei der Mischung Sn_3Pb das Maximum der Contraction ein und diese ist die einzige chemische Verbindung. Bei den *Bleiwismuthlegirungen* findet die gröfste Contraction bei $BiPb_3$ statt; diese grauweifse und krystallinische Legirung wird durch Wasser ziemlich rasch angegriffen und in weifse, perlglänzende Schüppchen umgewandelt. Die *Antimonbleilegirungen* sind alle krystallisirt; die nahezu aus Pb_2Sb bestehenden krystallisiren in ziemlich grofsen Schuppen, die andern in sehr feinen Krystallen. Das Maximum der Contraction entspricht der Verbindung $SbPb_{10}$. Für die *Zinnwismuthlegirungen* liegt das Maximum der Contraction bei der Verbindung $BiSn_5$, welche silberweifs und krystallinisch körnig ist und von Wasser nicht schnell angegriffen wird.

Legirungen.

Im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen (1) hat B. Wood (2) weitere Mittheilungen über leichtflüssige Legirungen und die Bestimmung ihres Schmelzpunktes gemacht. Die von Wood früher beschriebene Legirung schmilzt bei 65,5° bis 71°; eine andere Legirung aus 1 Th. Cadmium, 6 Th. Blei und 7 Th. Wismuth schmilzt bei etwa 82°; es ist dies die leichstflüssigste von allen bekannten Legirungen von drei Metallen. Sie ist hell metallglänzend, an Farbe ähnlich dem Platin, hämmerbar und ihre Härte ist gleich der des Wismuths oder einer Legirung aus 2 Th. Blei und 1 Th. Zinn. Legirungen von 1 Th. Cadmium, 1 Th. Zinn, 2 Th. Blei und 4 Th. Wismuth oder von 3 Th. Cadmium, 4 Th. Zinn, 8 Th. Blei und 15 Th. Wismuth geben den niedrigsten Schmelzpunkt, nämlich in beiden Fällen genau oder doch sehr nahe 65,5° (3). Bei den Bestimmungen des Schmelzpunktes wurde die Thermometerkugel in dem geschmolzenen Metall untergetaucht und die niedrigste Temperatur, wobei sie sich frei bewegt als Schmelzpunkt und diejenige, wobei das Metall an der Kugel haftet als Erstarrungspunkt betrachtet.

Kalium. Kohlens. Kali.

Rickher (4) hat eine Methode zur Entfernung der Kieselsäure aus der gereinigten Potasche angegeben. Dampft man eine von schwefels. Kali freie Potaschelösung zur Trockene ein, befeuchtet die Masse nach dem Erkalten mit einer concentrirten Lösung von kohlens. Ammoniak und dampft wieder ein, so wird das kiesels. Kali zersetzt, kohlens. Kali gebildet und die abgeschiedene Kieselsäure verliert beim Abdampfen ihre Löslichkeit. Durch Lösen der Masse, Filtriren und Abdampfen erhält man kieselsäurefreies kohlens. Kali.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 684. — (2) Dingl. pol. J. CLXIV, 108; Chem. Centr. 1862, 344. — (3) Lipowitz (Jahresber. f. 1860, 684) hatte den Schmelzpunkt der letzteren Legirung bei 60° gefunden. — (4) N. Jahrb. Pharm. XVIII, 67; Chem. Centr. 1863, 158.

Natrium. Jods. Natron-Bromnatrium.

Eine Verbindung von jods. Natron mit Bromnatrium ist von Rammelsberg (1) beschrieben worden. Man erhält das Salz direct durch Auflösen von jods. Natron in einer concentrirten heifsen Lösung von Bromnatrium. Es krystallisirt beim Abkühlen oder Verdunsten in Aggregaten äufserst dünner, farbloser und durchsichtiger sechsseitiger Blättchen, die scheinbar rhomboëdrische Combinationen sind, wiewohl sie nicht gemessen werden konnten. Das Doppelsalz hat die Zusammensetzung 2 NaBr + NaO, JO_5 + 18 HO. Es löst sich leicht in Wasser; beim Erhitzen giebt es viel Wasser, schmilzt, entwickelt Sauerstoff und etwas Joddämpfe und hinterläfst Brom- und Jodnatrium. Etwa zwei Drittel des Wassers entweichen beim Stehen über Schwefelsäure.

Salpeters. Natron.

Nach Wittstein (2) löst sich 1 Gewichtsth. salpeters. Natron bei 19° bis 20° in 108 Gewichtsth. Alkohol von 93 pC. Tralles und in 13,5 Gewichtsth. Alkohol von 62 pC. Tralles.

Ueber die Wirkung des salpeters. Natrons auf Schwefelnatrium bei verschiedenen Temperaturen hat Ph. Pauli (3) Mittheilungen gemacht. Werden die, grofse Mengen von Schwefelnatrium enthaltenden Mutterlaugen der Sodafabriken zur Oxydation des letzteren mit salpeters. Natron behandelt, so erfolgt jene ruhig, so lange der Siedepunkt zwischen 138° bis 143° liegt, unter Bildung von schwefels. und salpetrigs. Natron. Setzt man das salpeters. Natron aber zu, wenn der Siedepunkt etwa 154° beträgt, so tritt eine heftige Ammoniakentwicklung ein nach der Gleichung: 2 NaS + NaO, NO_5 + 4 HO = 2 NaO, SO_3 + NaO, HO + NH_3, und zwar tritt so viel Ammoniak auf, dafs sich dessen Auffangen lohnt. Ist die Temperatur der Flüssig-

(1) Berl. Acad. Ber. 1862, 137; J. pr. Chem. LXXXV, 436; Chem. Centr. 1862, 251; Arch. Pharm. [2] CXIII, 14; Rép. chim. pure IV, 450. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 109. — (3) Phil Mag. [4] XXIII, 248; Dingl. pol. J. CLXIV, 75; Rép. chim. appliquée IV, 90.

keit weit über 154° gestiegen und setzt man alsdann das salpeters. Natron zu, so erfolgt eine heftige Entbindung von reinem Stickgas : $5\,NaS + 4\,NaO, NO_5 + 4\,HO = 5\,NaO, SO_3 + 4\,NaO, HO + 4\,N$.

B. C. Brodie (1), der früher (2) gezeigt hat, dafs die Hyperoxyde der Alkalien oxydirender wie reducirender Wirkungen fähig sind, bezieht die doppelte Function dieser Classe von Hyperoxyden auf die eigenthümlichen katalytischen Zersetzungen, die sie erleiden. Die katalytische Zersetzung kann als eine Combination dieser beiden Wirkungen betrachtet werden, so dafs gleichzeitig eine Oxydation und Reduction auftritt. So wird in einer alkalischen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd Manganoxydul zu Hyperoxyd oxydirt ($MnO + HO_2 = HO + MnO_2$), in der sauren Lösung wird das Manganhyperoxyd zu Oxydul reducirt ($MnO_2 + HO_2 = HO + MnO + 2\,O$). Das Resultat der, durch das Manganhyperoxyd bewirkten katalytischen Zersetzung wird durch die folgende Gleichung, die durch Elimination aus den vorhergehenden entstanden ist, ausgedrückt : $2\,HO_2 = 2\,HO + O_2$; das Resultat ist also das nämliche, als ob das Manganhyperoxyd durch das alkalische Hyperoxyd abwechselnd reducirt und dann wieder oxydirt worden wäre. Es kann so die katalytische Wirkung in die beiden, sie constituirenden Zersetzungen zerlegt werden. — Es ist aus verschiedenen Beispielen ersichtlich, dafs die katalytische Veränderung durch das Auftreten intermediärer Verbindungen, welche während der Wirkung abwechselnd gebildet und zerstört werden, bewerkstelligt wird. Fügt man z. B. eine Lösung von Natriumhyperoxyd zu überschüssiger Kupferoxydsalzlösung, so fällt gelbes Kupferhyperoxyd nieder; verfährt man umgekehrt, so bildet sich der nämliche gelbe Körper; aber

Hyperoxyde der Alkalien.

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 209; J. pr. Chem. LXXXVIII, 342. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 104 ff.

alles Hyperoxyd wird schliefslich zersetzt und es bleibt alsdann Kupferoxydhydrat. Mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxydsalz treten ähnliche Erscheinungen ein. Bringt man einige Tropfen derselben in eine ammoniakalische Wasserstoffhyperoxydlösung, so wird die Lösung gelb, die katalytische Wirkung beginnt und erst nach längerer Zeit (bei verdünnten Lösungen erst in einigen Stunden), wenn das Hyperoxyd vollständig zersetzt ist, wird die Lösung wieder blau. Durch die ammoniakalische Kupferoxydlösung wird das Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und Sauerstoff zersetzt, ebenso wie Schwefelsäure den Alkohol in Aether und Wasser zersetzt; im ersteren Falle aber läfst die Farbenveränderung der Lösung die vorübergehende Bildung der intermediären Verbindung deutlich erkennen.

Lithium. Das Atomgewicht des Lithiums ist von C. Diehl (1) und von Troost (2) mit übereinstimmendem Resultat bestimmt worden. — Durch Zersetzung von kohlens. Lithion, welches sich bei der spectralanalytischen Untersuchung als vollkommen rein erwiesen hatte, erhielt Diehl im Mittel aus vier Versuchen für das Atomgewicht des Lithiums die Zahl 7,026. Diehl hat sich auch überzeugt, dafs bei den Versuchen, das Atomgewicht des Lithiums durch Bestimmung der Schwefelsäure im schwefels. Lithion zu ermitteln, fehlerhafte Resultate erhalten werden müssen, weil der gefällte schwefels. Baryt hartnäckig Lithion zurückhält. — Troost erhielt durch Zersetzung von, ebenfalls durch spectralanalytische Prüfung für rein erkanntem kohlens. Lithion mittelst Kieselsäure im Mittel von zwei

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 93; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 68; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVI, 379; Zeitschr. anal. Chem. I, 278; J. pharm. [3] XLI, 249; Rép. chim. pure IV, 212. — (2) Compt. rend. LIV, 366; Instit. 1862, 59; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 384; Zeitschr. anal. Chem. I, 402; Chem. Centr. 1862, 816; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 608; Chem. News V, 183; Rép. chim. pure IV, 180.

Versuchen die Zahl 7,01; die Zersetzung des Chlorlithiums ergab dieselbe Zahl; die Menge des aus einer gewogenen Quantität kohlens. Lithion erhaltenen schwefels. Lithions die Zahl 7,06. — Troost bestätigt aufserdem Seine schon früher gemachte Beobachtung, dafs das wasserfreie Lithion sowohl als das Hydrat und die reinen Salze ohne Wirkung auf Platin sind; wird das Platin von Lithion angegriffen, so mufs dies nach Troost einem Gehalte von Rubidium und Cäsium zugeschrieben werden.

Rubidium u. Cäsium und Verbindungen derselben.

Grandeau (1) hat weitere Mittheilungen über das Vorkommen des Rubidiums gemacht. Er hat die Rückstände der Salpeterraffinerien in Paris von den Jahren 1861 und 1862, die Mutterlauge von 1862, und das Wasser, welches aus den Rückständen beim längeren Liegen an feuchter Luft abgeflossen ist, untersucht, und fand in den Rückständen von 1861 0,213 pC., in den von 1862 0,292 pC., in der Mutterlauge von 1862 0,302 pC. und in dem abgeflossenen Wasser 0,297 pC. Chlorrubidium. Cäsium konnte nicht aufgefunden werden. Die rohe Rübenpotasche und Mutterlauge aus der Fabrik von Lefebvre enthielten, erstere 0,87 pC., letztere 0,470 Chlorrubidium. Da die Rübenpotasche durch Eindunsten der Rübenschlempe erhalten wird, so mufs das Rubidium, welches im Boden in so geringer Menge enthalten ist, dafs es direct nicht nachgewiesen werden kann, von den Runkelrüben in verhältnifsmäfsig grofser Menge aufgesammelt werden. — Lefebvre (2) hat die von einer Hectare Land zu Corbehem jährlich producirte Menge Chlorrubidium zu 226 Grm. bestimmt, indem Er fand, dafs 1 Hectare durch-

(1) Compt. rend. LIV, 450; Instit. 1862, 66; Bull. soc. chim. 1862, 34; Dingl. pol. J. CLXIV, 50; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXV, 460; Chem. Centr. 1862, 444; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 351; Chem. News V, 295; J. pharm. XLI, 480. — (2) Compt. rend. LV, 430; Instit. 1862, 295; Dingl. pol. J. CLXVI, 431; J. pr. Chem. LXXXVIII, 84; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 604; Chem. Centr. 1863, 46; Chem. News VII, 26.

Rubidium u. Cäsium und Verbindungen derselben.

schnittlich 40,000 Kilogr. Runkelrüben erzeugt, welche 128 Kilogr. rohe Potasche liefern, von welcher 1 Kilogr. 1,75 Grm. Chlorrubidium enthält. Die in verschiedenen Bodenarten sehr verschiedene Menge von Rubidium scheint nach Lefebvre stets in Beziehung zu dem Potaschegehalt der aus den Runkelrüben erhaltenen Salzmasse zu stehen. Lefebvre hat auch ein Verfahren zur Gewinnung des Rubidiums aus den Rückständen der Salpeterfabrikation beschrieben. — Von Grandeau (1) ist das Rubidium auch in anderen Pflanzen, welche vorzugsweise fähig sind, dem Boden Kalisalze zu entziehen, nachgewiesen worden. Im Kentucky- und Havannatabak wurde Rubidium neben Lithion, in der Asche von Thee und Kaffee beträchtliche Mengen von Rubidium aber keine Spur von Lithion nachgewiesen. In den Mutterlaugen von der Behandlung rohen Weinsteins fand sich nur eine sehr geringe Menge von Rubidium. Das Rubidium kommt nach Grandeau nicht immer in Begleitung von Lithion vor; auch mehrere sehr kalireiche Aschen, wie die von Raps, Cacao, Zuckerrohr und einigen Fucusarten enthielten kein Rubidium. — In der Asche des Eichenholzes (*Quercus pubescens*) ist von C. Than (2) Rubidium aber kein Cäsium nachgewiesen worden. — Im amerikanischen Lepidolith (von Hebron in Maine) hat O. D. Allen (3) 0,24 pC. Rubidium und 0,3 pC. Cäsium gefunden.

Zur Darstellung des Rubidiums und seiner Verbindungen eignet sich nach Bunsen (4) besonders ein aus

(1) Compt. rend. LIV, 1057; Instit. 1862, 161; Dingl. pol. J. CLXV, 133; Pogg. Ann. CXVI, 508; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 380; J. pr. Chem. LXXXVI, 253; Chem. News V, 310. — (2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. II, 84; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 543. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 367; Phil. Mag. [4] XXV, 189; J. pr. Chem. LXXXVII, 480; im Auszug Chem. Centr. 1863, 463. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 347; Dingl. pol. J. CLXV, 286; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 87; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 445; Chem. Centr. 1863, 257; Rép. chim. pure V, 6; Phil. Mag. [4] XXIV, 46.

Lepidolithen erhaltener, durch die Mineralwasserfabrik von O. Struve in Leipzig zu beziehender Salzrückstand, welcher aus Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorrubidium mit geringen Mengen von Chlorcäsium und Spuren von Chlorstrontium besteht. Zur Abscheidung von Chlorrubidium verfährt man am besten in folgender Weise. 1 Kilogr. des Salzgemisches wird in 2,5 Kilogr. Wasser gelöst und die Flüssigkeit in der Kälte mit einer Lösung von etwa 30 Grm. Platin in Königswasser gefällt. Wenn der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, giefst man die überstehende Flüssigkeit ab und kocht jenen 25 mal hinter einander mit kleinen Portionen Wasser (im Ganzen etwa 1,5 Kilog.) aus, welche man jedesmal kochendheifs in die ursprüngliche, vom Niederschlag decantirte Flüssigkeit zurückgiefst. Es entsteht dadurch eine neue Platinfällung. Die vom Niederschlage abgegossene Flüssigkeit wird alsdann auf das ursprüngliche Volumen (2,5 Kilogr.) eingedampft. Wird das aus dem ausgekochten Platinniederschlag durch Reduction mit Wasserstoff abgeschiedene Platin in Königswasser wieder aufgelöst und der Flüssigkeit wieder hinzugefügt, so befindet sich der dadurch entstandene Niederschlag mit der darüber stehenden Flüssigkeit unter denselben Verhältnissen, wie bei Beginn der Darstellung; Niederschlag und Flüssigkeit können nun von Neuem ganz wie anfangs behandelt werden. Nach 7- bis 8maliger Wiederholung dieses Verfahrens werden die erhaltenen Platinniederschläge im Wasserbade getrocknet und alsdann in einer Glasröhre durch einen Wasserstoffstrom bei einer, die Glühhitze nicht erreichenden, unter dem Schmelzpunkt des Chlorrubidiums liegenden Temperatur reducirt, worauf man der bleibenden schwarzen Masse durch heifses Wasser das Chlorrubidium entzieht. Das zurückbleibende Platin wird, wie erwähnt, nach dem Wiederauflösen in Königswasser zur nächsten Fällung verwendet. Auf diese Weise gewinnt man mit 30 Grm. Platin über ein Viertelpfund Chlorrubidium, das mit nur 3 bis

Rubidium u. Cäsium und Verbindungen derselben.

Rubidium u. Cäsium und Verbindungen derselben.

4 pC. Chlorkalium und etwas Chlorcäsium verunreinigt ist. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen vermischt man die kochenden Lösungen von 36 Grm. des Salzes und 30 Grm. zu Chlorplatin gelösten Platins in je 1 Kilogr. Wasser; bei dem Abkühlen auf 40° setzt sich ein sandiger gelber Niederschlag ab, der leicht mit Wasser von 40 bis 50° durch Decantiren ausgewaschen werden kann. Das durch Reduction des ausgewaschenen Niederschlags im Wasserstoffstrome abgeschiedene und wieder aufgelöste Chlorrubidium wird zur völligen Entfernung des Chlorkaliums so lange auf dieselbe Weise als Chlorplatinrubidium gefällt, bis eine Probe desselben, im Spectralapparate geprüft, keine Spur der rothen Kaliumlinie mehr zeigt. Um das Chlorrubidium von geringen Spuren noch darin enthaltenen Chlorcäsiums zu befreien, verwandelt man die Chlorverbindungen in schwefels. Salze, entfernt die Schwefelsäure aus der Lösung durch Zusatz eines geringen Ueberschusses von Barythydrat, dampft das erhaltene Rubidiumoxydhydrat mit kohlens. Ammoniak in einer Silberschale zum Trocknen ein, entwässert das, vorher durch Filtration von etwas kohlens. Baryt getrennte kohlens. Rubidiumoxyd und behandelt es 20- bis 30mal mit kochendem absolutem Alkohol, welcher das kohlens. Cäsiumoxyd unter Zurücklassung von reinem kohlens. Rubidiumoxyd löst. — Es ist nach einem Versuch von Wander nicht zweckmäfsig, das ursprüngliche Rubidiummaterial vor der Verarbeitung durch Krystallisation möglichst von Chlornatrium und Chlorkalium zu befreien. — Erdmann (1), welcher darauf aufmerksam macht, dafs die Rückstände von der Bereitung des Lithions aus Lepidolith sehr ungleich zusammengesetzt sind, empfiehlt als leicht zugängliches, wenn auch nicht sehr reichhaltiges Material für die Ge-

(1) J. pr. Chem. LXXXVI, 254; Dingl. pol. J. CLXV, 314; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 543; Chem. Centr. 1862, 671.

winnung von Rubidium die Potasche. — Heintz (1), welcher in den Lepidolithrückständen der Struve'schen Fabrik ebenfalls bedeutend weniger Rubidium gefunden wie Bunsen, hat gezeigt, dafs, wenn man in die verdünnte Lösung eines aus Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorrubidium bestehenden Salzgemisches so viel Platinchlorid bringt, dafs davon mehr vorhanden ist als zur Umwandlung des gesammten vorhandenen Chlorrubidiums in die Platinverbindung nothwendig ist, und die Mischung nur lange genug erhitzt und dabei auf ein genügend kleines Volum bringt, nur eine Spur Rubidium in Lösung bleibt; ferner dafs, wenn man eine zu jener Umwandlung nicht ganz genügende Menge Platinchlorid anwendet, der entstehende Niederschlag bei hinreichend anhaltendem Erhitzen nur aus Rubidiumplatinchlorid besteht. Heintz hat hierauf eine Methode der Rubidiumgewinnung gegründet. Die verdünnte Lösung der Alkalisalze wird kochendheifs mit Platinchlorid gefällt und die Lösung 4 bis 6 Stunden im Dampfbade erhitzt, wobei man sorgt, dafs anfangs soviel Wasser vorhanden bleibt, dafs sich die Chlorverbindungen der Alkalimetalle nicht ausscheiden können, schliefslich aber die Mischung bis nahe zur Trockne kommt. Der Rückstand wird nun mit, zur Lösung der Alkalisalze hinreichendem kaltem Wasser behandelt, der nach Abtrennung der Flüssigkeit bleibende Niederschlag zuerst mit kaltem Wasser gewaschen, dann 1 oder 2mal mit Wasser ausgekocht. Färbt sich das kochende Wasser nur blafsgelb, so besteht er zumeist aus Rubidiumplatinchlorid und in der davon getrennten Salzlösung kann noch Rubidium enthalten sein. Diese wird mit Platinchlorid genau auf dieselbe Weise so oft behandelt, bis die ersten Abkochungen des Platinniederschlags tief orangeroth erscheinen. Dann ist bis auf eine Spur alles Rubidium von dem Salzgemisch

Rubidium u. Cäsium und Verbindungen derselben.

(1) J. pr. Chem. LXXXVII, 310; Haller Zeitschr. XX, 29.

Rubidium u. Cäsium und Verbindungen derselben.

abgeschieden. Der letzte Niederschlag mufs nun sehr oft mit wenig Wasser ausgekocht werden, bis die acht bis zehn letzten Abkochungen nur blafsgelb gefärbt erscheinen; aus dem Rückstand wird ebenfalls das Chlorrubidium abgeschieden. Das durch Abdampfen sämmtlicher Abkochungen erhaltene Platinsalz wird im Wasserstoffstrom reducirt, die ausgelaugten Salze von Neuem, aber durch eine nur geringe Menge ($^1/_5$ bis $^1/_{10}$ der anfänglich angewandten) Platinchlorid gefällt, nach mehrstündigem Erhitzen eingetrocknet, mit kaltem Wasser ausgezogen und das damit gewaschene Platinsalz mit Wasser so oft wiederholt gekocht, bis es das kochende Wasser viele Male nur hellgelb gefärbt hat. Im Rückstand behält man dann noch eine Menge Rubidiumplatinchlorid. Das aus den Platinniederschlägen gewonnene Chlorrubidium wird alsdann nach der oben angegebenen Bunsen'schen Methode völlig gereinigt.

Auf die verschiedene Löslichkeit der zweifach-weins. Salze des Cäsiums und Rubidiums hat Allen (1) eine Methode zur Trennung derselben gegründet. Die kohlens. Salze der beiden Metalle wurden mit der doppelten zur Sättigung nöthigen Menge Weinsäure versetzt und die Lösung concentrirt, bis sie bei 100° fast gesättigt war. Beim Abkühlen krystallisirte zuerst das Rubidiumsalz und es konnte von diesem das löslichere Cäsiumsalz durch fractionirte Krystallisation getrennt werden. Das *zweifach-weins. Rubidiumoxyd*, RbO, HO, $C_8H_4O_{10}$, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, flachen Prismen, welche an der Luft und bei 100° unveränderlich sind. 1 Th. des Salzes löst sich in 8,5 Th. siedendem Wasser oder in 84,5 Th. Wasser von 25°, währenddem das *zweifach-weins. Cäsiumoxyd*, CsO, HO, $C_8H_4O_{10}$, welches ähnlich krystallisirt, sich schon in 1,02 Th. siedenden Wassers und 10,3 Th. Wasser von 25° löst.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 367; J. pr. Chem. LXXXVIII, 82 Zeitschr. anal. Chem. II, 68.

J. Piccard (1) hat die oben mitgetheilte Methode von Bunsen angewendet, um einige Rubidiumverbindungen darzustellen und näher zu untersuchen. Er empfiehlt die genannte Methode namentlich deswegen, weil sie erlaubt, mit einer kleinen Menge Platin eine unbegrenzte Menge sehr reinen Chlorrubidiums zu erhalten. Es sind indessen einige Vorsichtsmafsregeln unerläfslich. Damit sich das löslichere Kaliumplatinchlorid durch kochendes Wasser leicht ausziehen lasse, ist es durchaus nothwendig, dafs der Niederschlag sich im Zustande der gröfsten Vertheilung befinde. Man löst deshalb das käufliche Salzgemenge in möglichst wenig Wasser und versetzt die *kalte* Lösung mit einer beliebigen Menge Platinchlorid. Nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser setzt sich der Niederschlag rasch und vollständig ab. Man kocht denselben nun 10 bis 12 Minuten mit seinem drei- oder vierfachen Volum Wasser so oft wiederholt aus, bis sich die Flüssigkeit nur gelb färbt, worauf man mit weniger Wasser aber eben so noch 10 bis 12 Mal auskocht. Damit die Reduction des getrockneten Platindoppelsalzes vollständig von Statten gehe, mufs dieselbe bei einer möglichst niedrigen und gleichmäfsigen Temperatur ausgeführt werden. Das durch Auslaugen des Chlorrubidiums mit Wasser wiedergewonnene Platin dient, in Platinchlorid verwandelt, zu einer weiteren Fällung der ursprünglichen, noch lange nicht erschöpften Flüssigkeit. Zur Reinigung des erhaltenen Chlorrubidiums löst man es in 20 Th. Wasser auf und vermischt kochend mit der nöthigen, bis zu demselben Volum verdünnten Platinchloridlösung. Ist die Flüssigkeit bis zu 40 bis 50° erkaltet, so decantirt man von dem Niederschlag, den man durch wiederholtes Auswaschen mit lauem Wasser vollkommen frei von Kalium und nur noch schwach cäsium-

Rubidium u. Cäsium und Verbindungen derselben.

(1) J. pr. Chem. LXXXVI, 449; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 259; Zeitschr. anal. Chem. I, 519; Rép. chim. pure V, 254.

Rubidium u. Cäsium und Verbindungen derselben.

haltig erhält. Um diesen Cäsiumgehalt zu entfernen, verwandelt man das Chlormetall in schwefelsaures und darauf in kohlensaures Salz, welchem man nach scharfem Austrocknen mittelst Alkohol das kohlens. Cäsiumoxyd entzieht. — Piccard hat nach dem von Bunsen angewandten Verfahren das Atomgewicht des Rubidiums bestimmt und im Mittel aus vier Versuchen die Zahl 85,41 erhalten. (Piccard nimmt das Aeq. des Silbers zu 107,94, das des Chlors = 35,46.) Bunsen hatte die Zahl 85,36 gefunden. — Piccard wendet sich nun zur krystallographischen Beschreibung einiger Salze, die Er aus dem reinen, auf die oben angegebene Weise erhaltenen kohlens. Rubidiumoxyd dargestellt hat. Das *einfach-chroms. Rubidiumoxyd*, RbO, CrO_3, reagirt schwach alkalisch, seine Lösung ist schön gelb; es krystallisirt, dem schwefels. und dem chroms. Kali isomorph, im rhombischen System, mit den Flächen (1) $\bar{P}\infty$. $2\bar{P}\infty$. $\infty\breve{P}\infty$. ∞P . P . $^1/_2$P, dem Verhältnifs der Hauptaxe zu den Nebenaxen = 0,7490 : 1 : 0,5665 und den Neigungen P : P im makrodiagonalen Hauptschnitt = 86°46′, im brachydiagonalen Hauptschnitt = 131°24′, im basischen Hauptschnitt = 113°18′, ∞P : ∞P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 120°56′, $\bar{P}\infty$: $\bar{P}\infty$ daselbst = 106°20′, $2\bar{P}\infty$: $2\bar{P}\infty$ daselbst = 67°27′. Das *unterschwefels. Rubidiumoxyd* RbO, S_2O_5 krystallisirt, dem unterschwefels. Kali (2) isomorph, in schönen, harten, glasglänzenden Krystallen des hexagonalen Systems, mit den Flächen ∞P . $\infty P2$. 0P . P . 2P2, dem Verhältnifs

(1) Bei solcher Stellung der Krystalle und Deutung der Flächen, wie sie Mitscherlich für schwefels. und chroms. Kali wählte; vgl. Rammelsberg's krystallograph. Chem. 77 u. 184. — (2) Heeren (Pogg. Ann. VII, 55) hatte die Krystalle des unterschwefels. Kali's als rhombisch betrachtet, obgleich seine Messungen auch mit der Annahme hexagonaler Krystallform stimmen. Nach Piccard sind die Krystalle hexagonal, nach der Neigung der Flächen und der gleichen physikalischen Beschaffenheit der unter Annahme des hexagonalen Krystallsystems gleichartigen Flächen.

der Hauptaxe zu einer Nebenaxe = 0,6307 : 1 und den Neigungen P : P in den Endkanten = 145°46′, in den Seitenkanten = 72°8′. *Einfach-oxals. Rubidiumoxyd* RbO, C_2O_3 + aq. krystallisirt bei langsamem Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung in unregelmäfsigen, schlecht ausgebildeten, nicht glänzenden monoklinometrischen Krystallen, welche mit denen des neutralen oxals. Kali's (1) isomorph sind und die Flächen P . ∞P∞ . +P∞ . 0P zeigten; annähernd wurde gefunden die Neigung +P : +P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 73°, −P : +P im basischen Hauptschnitt = 126 bis 127°, ∞P∞ : +P = 112 bis 113½°, ∞P∞ : −P = 129 bis 130°. *Zweifach-oxals. Rubidiumoxyd* RbO, 2 C_2O_3 bildet kleine monoklinometrische Krystalle, die mit denen von KO, 2$\bar{O}$ + aq. (2) isomorph sind und gewöhnlich die Combination ∞P . (∞P∞) . (P∞) . (2P∞) . 0P zeigen; annähernd wurde gefunden die Neigung ∞P : ∞P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 152°30′, (P∞) : (P∞) daselbst = 122°, (2P∞) : (∞P∞) = 137°45′. Die Prismenflächen sind vertical gestreift. *Weins. Rubidiumoxyd-Natron.* Bei freiwilligem Verdunsten einer Lösung von weins. Rubidiumoxyd-Natron erstarrt dieselbe allmälig zu einer festen durchsichtigen Gallerte. Bei langsamem Abkühlen einer heifsen Lösung bilden sich dagegen grofse Krystalle RbO, $\bar{T}$ + NaO, $\bar{T}$ + 8 aq., die dem rhombischen System angehören und dem entsprechend zusammengesetzten Kali-Natron-Doppelsalz isomorph sind; ein solcher Krystall zeigte die Flächen ∞P . ∞$\bar{P}$2 . ∞$\breve{P}$∞ . ∞$\bar{P}$∞ . 0P . $\breve{P}$∞ . 2$\breve{P}$∞ . P . 2$\bar{P}$2 . 2$\bar{P}$∞. Das *Ferrocyanrubidium* 2 Rb, $FeCy_3$ + 2 aq. wird erhalten durch Kochen von kalifreiem Ferrocyaneisen (3) mit Rubidiumoxydhydrat, Filtriren, Neutralisiren

Rubidium u. Cäsium und Verbindungen derselben.

(1) Vgl. Rammelsberg's krystallograph. Chemie, 158. — (2) Vgl. Rammelsberg's krystallograph. Chemie, Suppl., 81. — (3) Dasselbe wurde dargestellt durch Fällen von essigs. Eisenoxydul mit Blausäure und Aussetzen des ausgewaschenen Eisencyanürs an die Luft, wo es sich bald in kalifreies Ferrocyaneisen verwandelt.

der Lösung mit Essigsäure und Ausfällen durch Alkohol. Die durch langsames Abkühlen einer heifsen Lösung von Ferrocyanrubidium erhaltenen hellgelben Krystalle 2 Rb, $FeCy_3$ + 2 aq. scheinen nach Piccard dem triklinometrischen System anzugehören; bezüglich der von Demselben mitgetheilten Winkelmessungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Barynm. W. Crookes (1) hat die von W. Vincent (2) zur Reduction des Chroms und von W. B. Giles (3) zur Reduction des Mangans angewendete Methode zur Darstellung des Baryums empfohlen. Zu einer gesättigten Lösung von Chlorbaryum bringt man Natriumamalgam, erhitzt auf 93°, giefst von dem gebildeten Baryumamalgam die überstehende Flüssigkeit ab, kocht es neuerdings mit Chlorbaryumlösung, knetet es alsdann unter Wasser zur Befreiung von den Salzen, und prefst es nach dem Trocknen in einem Tuch, um das überschüssige Quecksilber zu entfernen. Das so erhaltene Baryumamalgam bildet eine sehr feste krystallinische Masse, welche an der Luft langsam anläuft. Dasselbe wird nun in einer gebogenen Glasröhre mit Steinöl übergossen und dies wie das Quecksilber in geeigneter Weise, bei zuletzt bis zum Rothglühen gesteigerter Temperatur davon abdestillirt. Das erhaltene Baryum läuft leicht an der Luft an und zerfällt allmälig zu Baryt; unter Steinöl geritzt, zeigt es weifsen Metallglanz; in Wasser sinkt es allmälig unter und wird unter heftiger Wasserstoffentwickelung oxydirt. In eine Weingeistflamme gebracht, brennt es mit rothgrüner Flamme.

Baryum-Verbindungen. Rieckher (4) hat eine vorläufige Notiz über die Darstellung der Barytsalze aus Witherit veröffentlicht.

V. v. Lang (5) hat die bisher (6) für rhombisch ge-

(1) Chem. News VI, 194. — (2) Vgl. S. 146. — (3) Vgl. Mangan. — (4) N. Jahrb. Pharm. XVIII, 68. — (5) Wien. Acad. Ber. XLV, 2. Abthl., 27. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1855, 342 und f. 1857, 142; auch Rammelsberg's krystallograph. Chemie, 72.

haltenen Krystalle des unterschwefels. Baryts (1) an guten Individuen von zweierlei Habitus nachgemessen und gefunden, dafs solche *monoklinometrische* Combinationen (2) von 0 P, (∞ P ∞), + 2 P ∞ . (P ∞), + P ∞, + 2 P, (4/3 P 2), (∞ P 2), + P, + (P 2/7), — (P 2/7) waren, für welche das Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 0,9343 : 1 : 1,4030 und der schiefe Axenwinkel 110°37′ beträgt. 0 P : + P ∞ = 108°32′, 0 P : + P = 103°45′, + P : (P ∞) = 132°12′, (4/3 P 2) : + 2 P ∞ = 116°14′, (P 2/7) : (P ∞) = 118°41′, (P 2/7) : + P = 143°22′.

A. Virck (3) hat Versuche über die Löslichkeit des schwefels. Strontians in einigen Salzlösungen ausgeführt, deren Resultate wir hier tabellarisch zusammenstellen. Es lösen 100 Theile Strontium. Schwefels. Strontian.

	Inhalt in pC.	schwefels. Strontian
Chlornatriumlösung	22,17	0,1811
„	15,54	0,2186
„	8,44	0,1653
Chlorkaliumlösung	18,08	0,2513
„	12,54	0,1933
„	8,22	0,1925
Chlormagnesiumlösung	13,63	0,2419
„	4,03	0,2057
„	1,59	0,1986
Chlorcalciumlösung	33,70	0,1706
„	16,51	0,1853
„	8,67	0,1756.

Nach dem früher über die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der alkalischen Erden Bekannten galt das Pentasulfuret für die ausgezeichnetste höhere Schwefelungsstufe. E. Schöne (4) hat früher nachgewiesen, dafs Schwefelverbindungen des Strontiums und Calciums.

(1) K. v. Hauer fand darin der Formel BaO, S_2O_5 + 2 HO entsprechend 45,77 pC. BaO. — (2) Das hier angenommene 0 P entspricht Rammelsberg's Fläche b, nach welcher vollkommene Spaltbarkeit stattfindet. — (3) Chem. Centr. 1862, 402; kürzer Zeitschr. anal. Chem. I, 473. — (4) Jahresber. f. 1861, 122 ff.

Schwefelverbindungen des Strontiums und Calciums.

sich das Baryum wohl mit 5 Aeq. Schwefel verbinden kann, daſs aber das Pentasulfuret nur in Lösung besteht und beim Abdampfen sich in Tetrasulfuret und Schwefel spaltet. Das Tetrasulfuret muſs wegen seiner ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit und wegen seiner Beständigkeit für die hauptsächlichste höhere Schwefelungsstufe des Baryums angesehen werden. Schöne (1) hat jetzt untersucht, ob hinsichtlich der höheren Schwefelungsstufen, welche auf nassem Wege entstehen (auf trockenem Wege lassen sich vom Strontium und Calcium keine Polysulfurete erhalten), eine Analogie zwischen Baryum einerseits und Strontium und Calcium andererseits Statt hat. — Das Vierfach-Schwefelstrontium erhält man mit 6 Aeq. Wasser verbunden, wenn man 1 Aeq. Schwefelstrontium mit 3 Aeq. Schwefel in Wasser gelöst bei (*nicht über*) 17° verdunsten läſst, als bräunlich-rothen, zähen Syrup, welcher bei etwa 8° krystallinisch erstarrt. Die Verbindung ist stark hygroscopisch; sie löst sich in Alkohol und in Wasser; an der Luft bildet sich in der Lösung unterschwefligs. Strontian, während sich Schwefel und etwas kohlens. Strontian ausscheiden. Erhitzt man den Syrup bei 100°, oder concentrirt man denselben unter der Luftpumpe bei einer Temperatur *über* 17° (am besten bei 20 bis 25°), so erhält man das Tetrasulfuret mit 2 Aeq. Wasser, als hellgelbe feste Masse. Beim Erhitzen desselben über 100° zersetzt es sich mit seinem Krystallwasser. Gegen Schwefelkohlenstoff verhält es sich indifferent. — Setzt man die alkoholische Lösung eines der beschriebenen Tetrasulfurete einer langsamen Einwirkung der Luft aus, so erhält man rubinrothe, durchsichtige rhombische Krystalle, welche Schöne für identisch hält mit denjenigen, welche Gay-Lussac (2)

(1) Berl. Acad. Ber. 1862, 320; Pogg. Ann. CXVII, 58; J. pr. Chem. LXXXVII, 94; Chem. Centr. 1862, 613; im Ausz. Rép. chim. pure V, 10. — (2) Ann. ch. phys. [2] XIV, 362.

Schwefelverbindungen des Strontiums und Calciums.

durch Stehenlassen einer Lösung von Schwefelstrontium erhalten und für Zweifach-Schwefelstrontium angesprochen hat. Schöne giebt für die Zusammensetzung dieser Krystalle die Formel SrO, $SrS_4 + 12 HO$. Mit Wasser zersetzt sich dieses Oxytetrasulfuret. — Das Fünffach-Schwefelstrontium kann wie die entsprechende Barytverbindung nur in Lösung existiren; dampft man jene unter der Luftpumpe bei etwa 20° ein, so erhält man einen aus Tetrasulfuret und Schwefel bestehenden Rückstand. Es ist Schöne nicht gelungen, niedrigere Schwefelungsstufen als das Tetrasulfuret auf nassem Wege darzustellen. — Bezüglich der Polysulfurete des Calciums ist Schöne bei der Revision der bis jetzt dargestellten Verbindungen zu den im Folgenden wiedergegebenen Resultaten gelangt. Zunächst hat sich ergeben, dafs es nicht möglich ist, aus den, Polysulfuret enthaltenden Lösungen reine Schwefelungsstufen des Calciums krystallisirt zu erhalten, denn bei gröfserer Concentration zersetzt sich das Polysulfuret mit dem Wasser, es entweicht Schwefelwasserstoff und scheidet sich eine aus Kalkhydrat, Schwefel und Schwefelcalcium bestehende feste Masse aus. Die erste bestimmte höhere Schwefelungsstufe des Calciums ist das Tetrasulfuret, welches indessen für sich nicht krystallisirt dargestellt werden kann.. Werden weniger als 3 Aeq. Schwefel mit 1 Aeq. Schwefelcalcium in Berührung gebracht, so verbindet sich der Schwefel nur mit so viel Schwefelcalcium, als zur Bildung von Tetrasulfuret nöthig ist. Das Vierfach-Schwefelcalcium löst noch 1 Aeq. Schwefel auf und es ist alsdann Pentasulfuret in der Lösung enthalten; in der Kochhitze löst dasselbe noch mehr Schwefel auf, der sich beim Erkalten wieder ausscheidet. Das Tetrasulfuret hat eine grofse Neigung, mit dem Oxyd zu Oxytetrasulfuret zusammenzukrystallisiren und dabei, je nach den Verhältnissen, in welchen die Verbindung statt hat, Herschell's (1)

(1) The Edinb. philos. Journ. I, 8; vgl. auch L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., II, 183.

Schwefelverbindungen des Strontiums und Calciums.

oder Buchner's (1) Krystalle zu bilden. Die ersteren Krystalle lassen sich allein nach der von Herschell gegebenen Methode erhalten. 3 Th. gebrannten Kalks und 1 Th. Schwefel werden mit 20 Th. Wasser eine Stunde lang gekocht, worauf dann beim mehrtägigen Stehen orangerothe Nadeln innerhalb des gebliebenen Bodensatzes und auf demselben entstehen. Herschell hielt die Krystalle für eine Verbindnng von 2 Aeq. Kalk mit 1 Aeq. Zweifach-Schwefelwasserstoff und 4 Aeq. Wasser, nach Schöne entspricht die Formel $3 CaO, CaS_4 + 12 HO$ der Zusammensetzung der Verbindung. Dieselbe wird durch Wasser zersetzt. Es scheint, dafs sich das Tetrasulfuret mit Kalk nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von unterschwefligs. Kalk verbindet. — Die Buchner'schen Krystalle sind von Schöne nach der von Buchner, von Buchholz und Brandes und der von H. Rose angegebenen Methode (2) dargestellt worden, und ergaben bei der Analyse die gleiche, der Formel $4 CaO, CaS_4 + 18 HO$ entsprechende Zusammensetzung. Dafs in ihnen Calciumtetrasulfuret enthalten ist, ergiebt sich daraus, dafs der durch Salzsäure daraus als Schwefelwasserstoff abgeschiedene Schwefel der dritte Theil des dadurch frei ausgeschiedenen ist. Die Krystalle zersetzen sich mit der Zeit, selbst bei Luftabschlufs, indem sie zuletzt weifs werden. Sie scheinen nur dann zu entstehen, wenn Vierfach-Schwefelcalcium mit Kalkhydrat bei Gegenwart von Calciumsulfhydrat zusammentrifft, wenigstens entsteht in allen das letztere enthaltenden Lösungen nur das Buchner'sche und nicht das Herschell'sche Oxytetrasulfuret.

Calcium. Künstliche Darstellung von Marmor.

G. Rose (3) hat in Gemeinschaft mit Siemens durch Glühen von Arragonit in einem möglichst luftdicht verschlossenen eisernen Tiegel, und von lithographischem Kalk-

(1) Schweigger's Journ. f. Chemie u. Physik XVI, 307; vgl. auch L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., II, 183. — (2) Daselbst II, 183. — (3) Berl. acad. Ber. 1862, 669; J. pr. Chem. LXXXVIII, 256.

stein und Kreide in einem Porcellangefäfs mit eingeschliffenem Stöpsel Marmor erhalten. Besonders deutlich und dem carrarischen Marmor ganz ähnlich war der aus Arragonit dargestellte Marmor.

Phosphors. Kalk.

A. Völcker (1) hat Versuche über die Löslichkeit des phosphors. Kalks unter verschiedenen Zuständen in einigen Salzlösungen mitgetheilt und besonders auf die erhebliche Löslichkeit desselben, sowie der phosphors. Magnesia in destillirtem Wasser aufmerksam gemacht. Eine Gallone (= 70000 Grains) löste bei 7tägigem Contact von

$3\,CaO, PO_5$ rein, geglüht :	2,2	Grains	= 0,0031	pC.
„ „ frisch gefällt, feucht :	5,56	„	= 0,0079	„
$3\,MgO, PO_5$ geglüht :	7,04	„	= 0,0100	„
„ „ frisch gefällt, feucht :	14,36	„	= 0,0205	„
$2\,MgO, NH_4O, PO_5$ frisch gefällt :	13,23	„	= 0,0190	„

Ammoniaksalze vergröfsern die Löslichkeit des phosphors. Kalks, Chlornatrium und salpeters. Natron sind dagegen ohne Einflufs auf dieselbe (2).

Unterschwefligs. Kalk.

Nach einer Mittheilung von Zepharovich (3) fand derselbe die Krystalle des unterschwefligs. Kalks CaO, $S_2O_2 + 6\,HO$, für welche Mitscherlich bekanntlich das diklinometrische System aufgestellt hatte, dem triklinometrischen System angehörig. Wir verweisen bezüglich Zepharovich's Winkelangaben auf die Mittheilung; da die Differenzen zwischen den letzteren und denen von Mitscherlich gegebenen Winkeln bedeutend sind und der Habitus der von Zepharovich und der von Mitscherlich untersuchten Krystalle ein ganz verschiedener ist, so vermuthet der Erstere, dafs die von Mitscherlich gemessenen Krystalle unter besonderen Umständen gebildet oder nach einer anderen, als der obigen Formel zusammengesetzt waren.

(1) Rep. Br. Assoc. 1862, Reports 169. — (2) Nach Liebig lösen 1000 CC. Wasser mit 2 Milligrm. Chlornatrium 46 Mgrm. $3\,CaO, PO_5$ = 0,0046 pC., Jahresber. f. 1858, 501; vgl. auch Jahresber. f. 1847-48, 341 ff.; f. 1859, 132. — (3) Jahrb. Min. 1862, 338.

Jodcalcium. R. Wagner (1) empfiehlt zur zweckmäfsigen Darstellung des Jodcalciums die folgenden Methoden (2). Man trägt Jod in einen wässerigen Brei von schwefligs. Kalk und Kalkhydrat; bei Anwendung eines Gemenges von schwefligs. Baryt mit Barytwasser erhält man Jodbaryum, aus welchem man durch Behandlung mit schwefels. Kali Jodkalium, oder durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf die Lösung Jodwasserstoffsäure (3) erhalten kann. Trägt man Jod bis zur Sättigung in mit Wasser angerührten unterschwefligs. Kalk, so erhält man eine Mischung von Jodcalcium mit tetrathions. Kalk, welche zu technischen Zwecken (z. B. Chlorometrie) statt des Jodkaliums verwendet werden kann. Bringt man fein zertheiltes, oder in Jodcalcium oder in Jodwasserstoffsäure gelöstes Jod mit salpetrigs. Kalk und Kalkhydrat zusammen, so entstehen Jodcalcium und salpeters. Kalk : $CaO, NO_3 + 2 CaO, HO + 2 J = CaO, NO_5 + 2 CaJ + 2 HO$. Es ist Wagner jedoch nicht gelungen, in einem Aeq. Nitrit 2 Aeq. Jod zu lösen. Die letzten Mengen der salpetrigen Säure lassen sich, namentlich in verdünnten Lösungen, durch Jod nicht in Salpetersäure überführen. Fein zertheiltes Jod löst sich in einem concentrirten Gemisch von arseniger Säure und Kalkmilch unter Bildung von unlöslichem Kalkarseniat und löslichem Jodcalcium. Das Filtrat ist nach beendigter Reaction völlig arsenfrei. Die arsenige Säure kann auch durch Antimonoxyd (aus Antimonbutter mittelst kohlens. Natron gefällt) ersetzt werden.

(1) Chem. Centr. 1868, 143. — (2) Vgl. auch S. 69. — (3) Zur Darstellung dieser Säure empfiehlt Wagner, in frisch bereiteten, in Wasser suspendirten schwefligs. Baryt so lange Jod einzutragen, bis sich dasselbe nicht mehr löst und alsdann die Säure von dem schwefels. Baryt durch Decantiren zu trennen; $BaO, SO_2 + J + HO = BaO, SO_3 + HJ$.

Magnesiumverbindungen.

A. Vée (1) hat eine Abhandlung über die Bereitung der gebrannten Magnesia und des Magnesiahydrates veröffentlicht, auf welche wir verweisen.

Magnesia.

E. Divers (2) hat das Verhalten der Magnesiasalze zu kohlens. Ammoniak näher untersucht (3). Er findet, dafs aus einer Mischung eines Magnesiasalzes mit einem Ammoniaksalz durch kohlens. Ammoniak stets ein Niederschlag von kohlens. Ammoniak-Magnesia ($Mg(NH_4)C_2O_6, 2H_2O_2$) erzeugt wird, der bei einem grofsen Ueberschufs von kohlens. Ammoniak in etwa zehn Minuten, andernfalls später erscheint. Aus Auflösungen von schwefels. Magnesia ($^1/_{10}$ Salz enthaltend) wird durch neutrales kohlens. Ammoniak neutrale kohlens. Magnesia so gut wie vollständig gefällt, bis zu dem Punkt, wo 4 Aeq. kohlens. Ammoniak auf 1 Aeq. des Magnesiasalzes vorhanden sind. Enthält die Lösung auf 1 Aeq. des Magnesiasalzes 1 Aeq. Salmiak oder mehr, so tritt auf Zusatz von 2 Aeq. kohlens. Ammoniak nach etwa $^1/_4$ Stunde die Abscheidung von kohlens. Ammoniak-Magnesia ein; die überstehende Flüssigkeit giebt aber selbst nach 24stündigem Stehen einen Niederschlag mit phosphors. Natron. Bei einer Vermehrung des kohlens. Ammoniaks auf 4 Aeq. oder darüber ist die Fällung vollständiger, bei einer Verminderung unter die zur Bildung des Doppelsalzes erforderliche Quantität erscheint der Niederschlag erst nach 24 Stunden oder später. Das in 71 Th. Wasser lösliche Doppelsalz von kohlens. Ammoniak und kohlens. Magnesia zerfällt beim Waschen mit Wasser unter Rücklassung eines Theils der Magnesia als neutrales kohlens. Salz. In Salmiak löst sich davon so viel, dafs die

(1) J. pharm. [3] XLII, 84; im Ausz. Chem. News VI, 151; Rép. chim. appliquée IV, 129. — (2) Chem. Soc. Journ. XV, 196; J. pr. Chem. LXXXVIII, 344; Chem. Centr. 1862, 574; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 602; Zeitschr. anal. Chem. I, 475. — (3) Vgl. übrigens Schaffgotsch's, wie auch Weber's Mittheilungen im Jahresber. f. 1858, 606.

Magnesia. Flüssigkeit schwach aber sogleich durch phosphors. Natron und auch nach einigen Minuten durch kohlens. Ammoniak gefällt wird. In letzterem, wie in zweifach-kohlens. Ammoniak ist das Doppelsalz fast ganz unlöslich.

D. Campbell (1) hat Untersuchungen veröffentlicht über die Einwirkung der Salpetersäure auf pyrophosphors. Magnesia. Wird letztere mit Salpetersäure gemischt und bei 160° so lange erhitzt, bis das Gewicht constant bleibt, so bemerkt man, dafs das Magnesiasalz eine bedeutende Menge Salpetersäure aufgenommen hat, welche erst beim Erhitzen bis beinahe zum Weifsglühen vollständig wieder entweicht, wobei gleichzeitig eine ziemlich beträchtliche Menge der pyrophosphors. Magnesia sich verflüchtigt. Beim Erhitzen von, in gewöhnlicher Salpetersäure aufgelöster pyrophosphors. Magnesia zwischen 160 bis 288° bis zu dem Punkte, wo für verschiedene Temperaturen ihr Gewicht constant blieb, zeigte sich eine beständige, doch nicht immer gleichförmige Gewichtserhöhung. Wird salpetersäurehaltende pyrophosphors. Magnesia, deren Gewicht bei 160° constant blieb, hinreichend hoch erhitzt, um alle Salpetersäure auszutreiben, so betrug der Gewichtsverlust 9 bis 15 pC., je nachdem mehr oder weniger rasch erhitzt worden war. Aehnlich verhielt sich salpetersäurehaltende pyrophosphors. Magnesia, deren Gewicht bei 216° und 288° constant geblieben war. Campbell schliefst aus diesen Versuchen, dafs die Affinität der Salpetersäure zur Magnesia eine gröfsere sei, als die der Pyrophosphorsäure, und dafs durch Zufügen von Salpetersäure zu dem pyrophosphors. Salz, unter Abscheidung von Pyrophosphorsäure, salpeters. Magnesia gebildet werde. Es erscheint Ihm jedoch wahrscheinlich, dafs beim Abdampfen des Gemisches die Producte nicht immer einfache Gemenge von salpeters. Magnesia und Pyrophosphorsäure sind, sondern manchmal

(1) Phil. Mag. [4] XXIV, 380; Chem. News VI, 206; Instit. 1863, 45; N. Arch. ph. nat. XVI, 75; Chem. Centr. 1863, 495.

wirkliche Verbindungen. Er schliefst dies daraus, dafs die Producte nur sehr wenig zerfliefslich sind, dafs sie ihre Salpetersäure schwerer verlieren als salpeters. Magnesia, und dafs beim raschen Erhitzen pyrophosphors. Magnesia sich verflüchtigt, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen als nicht flüchtig betrachtet wird. — Campbell macht darauf aufmerksam, wie bedeutende Irrthümer entstehen können, wenn man bei der Analyse, um die pyrophosphors. Magnesia ganz weifs zu erhalten, dieselbe nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure glüht.

Cerverbindungen.

M. Holzmann (1) hat weitere Beiträge zur Kenntnifs der Cermetalle geliefert. Läfst man eine concentrirte Lösung von Cerchlorür und Goldchlorid einige Tage über Chlorcalcium stehen, so erhält man nach mehrmaligem Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystalle das Salz $3CeCl, AuCl_3 + 20HO$, in gelben durchsichtigen, an der Luft rasch zerfliefsenden Krystallen, welche über Aetzkali verwittern, weit unter 100^0 in ihrem Krystallwasser schmelzen und auch in absolutem Alkohol löslich sind. Sie gehören nach Lang's Bestimmung wahrscheinlich dem monoklinometrischen System an und können betrachtet werden als Combinationen von $\infty P . (P\infty) . \infty P\infty$; es ist $\infty P : \infty P\infty$ ungefähr $= 65^0$, der Winkel der geneigten Axen $= 70^0$ etwa. Die Krystalle des oxals. Ceroxyduls $CeO, C_2O_3 + 8HO$ sind gleichfalls monoklinometrisch, Combinationen der Flächen $\infty P . (\infty P\infty) . 0P . -P$, mit dem Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe $= 1,1165 : 1 : 1,2170$, dem Winkel der geneigten Axen $= 65^0 14'$, den Neigungen $\infty P : (\infty P \infty) = 134^0 23'$, $-P : -P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt $= 93^0 14'$, $0P : \infty P = 72^0 35'$, $0P : -P = 110^0 28'$. Mit der letzteren Verbindung isomorph erwies sich ein gemischtes oxals. Salz von Lanthan und Didym. — Durch Glühen der oxals. Ceroxyde mit Magnesia

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 668; Chem. Centr. 1863, 206.

Cerverbindungen.

alba erhält man bei Darstellung reiner Cerverbindungen (1) ein braunes, in kochender concentrirter Salpetersäure mit dunkelrother Farbe lösliches Pulver. Fällt man die beim Auswaschen des basisch-schwefels. Ceroxyduloxyds erhaltene Flüssigkeit, welche neben Cer nur geringe Mengen von Lanthan und Didym enthält, durch Oxalsäure und behandelt diese oxals. Salze ebenso mit Salpetersäure, so erhält man eine schwach gelb gefärbte Lösung und fast sämmtliches Ceroxyduloxyd bleibt ungelöst zurück; dasselbe Verhalten zeigt reines oxals. Ceroxydul. Bringt man zu dem reinen Cersalze die halbe oder sogar gleiche Gewichtsmenge von oxals. Lanthan oder -Didym oder mengt man die Oxalate und die Magnesia durch sorgfältiges Zusammenreiben mit Wasser, so bleibt das Ceroxyduloxyd ebenfalls zum gröfsten Theile unlöslich. Wird dagegen die Lösung eines reinen Cersalzes mit der Lösung von etwa der halben Gewichtsmenge Lanthan und Didym vermischt und die Flüssigkeit durch Oxalsäure gefällt, oder löst man die gefällten oxals. Salze in concentrirter Salpetersäure und fällt sie wieder durch Wasser, so erhält man nach dem Glühen mit Magnesia ein Gemisch von Oxyden, welches sich vollständig in Salpetersäure löst. Es ist demnach zu der genannten Trennungsmethode nicht nur die Anwesenheit von viel Lanthan und Didym neben Cer nöthig, sondern es müssen auch die oxals. Salze so innig gemischt sein, als es nur durch eine vorhergehende Ueberführung in den flüssigen Zustand erreichbar scheint. — Zur Trennung von Lanthan und Didym löst man nach Holzmann die oxals. Salze in mäfsig starker, warmer Salpetersäure und läfst erkalten. Es krystallisirt ein dunkel amethystrothes Salz aus farbloser Mutterlauge, welche man durch Wasser und verdünntes Ammoniak fällt. Man wiederholt das Lösen, Auskrystallisiren und Fällen drei- bis viermal und

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 132.

erhält so ein, nur Spuren von Didym haltendes oxals. Lanthan. Durch Umkrystallisiren des erst ausgeschiedenen amethystrothen Salzes aus Salpetersäure wird die Farbe desselben dunkler und der Lanthangehalt geringer.

Silicium. Kieselsäure.

Die Kieselsäure wird nach A. H. Church (1) am leichtesten und reinsten durch Dialyse erhalten. So dargestellt, ist sie viel leichter löslich (bis 14 pC.); die Lösung bleibt länger flüssig, und zwar die mit Salzsäure dialysirte länger, als die mit Schwefelsäure dargestellte. Mit einer solchen Kieselsäurelösung geben die Chloride von Baryum, Strontium und Calcium nicht unmittelbar einen Niederschlag; dagegen wird jene durch Lösungen der alkalischen Erden entweder auf einmal gefällt, oder, wenn letztere in ungenügender Menge zugesetzt worden, eine Abscheidung der übrigen Kieselsäure in gelatinöser Form bewirkt. Diese Reaction findet noch rascher statt, wenn man auf eine solche Lösung die kohlens. Salze von Kalk, Baryt oder Strontian einwirken läfst. Nach Church erklärt diese Eigenschaft der gelösten Kieselsäure das Entstehen der Beckite, der in der Form von Korallen u. s. w. vorkommenden, gröfstentheils aus Kieselerde bestehenden Mineralien der Triasgruppe, wie das Vorkommen des schönen Quarzsinters in den an Kieselsäure, weniger an Silicaten reichen Quellen, wie auf Island, zu Luzon auf den Philippinen u. s. w.

Kiesels. Salze.

H. Deville (2) hat über die künstliche Bildung einiger Silicate Mittheilungen gemacht. Wird eine Lösung von kiesels. Kali und von Natronaluminat (in welcher der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Thonerde im Verhältnifs 2:1 vorhanden ist) zusammengebracht, so wird das Gemisch in der Kälte fest; beim Erhitzen in zuge-

(1) Chem. News V, 95; Chem. Soc. J. XV, 107; Chem. Centr. 1863, 80; J. pr. Chem. LXXXIX, 187. — (2) Compt. rend. LIV, 324; Instit. 1862, 101; Rép. chim. pure IV, 133; J. pr. Chem. LXXXVII, 297; Chem. Centr. 1862, 771.

Kiesels. Salze. schmolzenen Röhren auf 170⁰ bildet sich eine klare Flüssigkeit, aus welcher man durch Decantation kleine Krystalle erhalten kann von der Form und Zusammensetzung des *Levyn*. Die alkalische Flüssigkeit, in welcher sich die Krystalle gebildet hatten, enthielt keine Thonerde und nur Spuren von, wohl aus dem Glase herrührender, Kieselsäure. Erhitzt man die oben erwähnte Mischung stärker, so erhält man nur krystallinische Kieselsäure, die schwierig von ein wenig Levyn zu trennen ist; die Flüssigkeit in der Röhre enthält viel Natron- und Kalialuminat. Werden die relativen Verhältnisse von Kieselsäure und Thonerde geändert, so erhält man andere Resultate. Kiesels. Kali und Kalialuminat werden, zusammengemischt, gallertartig und geben, bei 200⁰ im verschlossenen Gefäfs erhitzt, einen krystallinischen Sand von der Zusammensetzung des *Phillipsit*. Wiegt in diesem Gemenge die Thonerde vor, so entsteht eine, wie es scheint nicht krystallinische, dem *Ittnerit* ähnlich zusammengesetzte Verbindung. — Wird salpeters.- oder kohlens.- Baryt mit überschüssiger, wasserfreier Thonerde geglüht, so entsteht ein in Wasser lösliches Barytaluminat, das, aus Alkohol umkrystallisirt, eine der Formel Al_2O_3, BaO, 4HO am nächsten entsprechende Zusammensetzung zeigt. Beim Erhitzen einer Lösung dieses Aluminats mit kiesels. Kali entstand kein Harmotom, sondern ein krystallinischer Sand, in welchem, wie auch bei allen vorhergehenden Analysen, der Sauerstoff der Thonerde zu dem der alkalischen Basen im Verhältnifs von 3:1 gefunden wurde.

Einer Abhandlung von B. v. Ammon (1) über einige Silicate der Alkalien und Erden entnehmen wir das Folgende. In roher Natronlauge wurde so viel geglühte Kieselsäure gelöst, dafs einem Aeq. Natron ein Aeq. Kiesel-

(1) Ueber einige Silicate der Alkalien und Erden (Inaugural-Dissertation). Köln, 1862.

Kiesels. Salze.

säure entsprach, die klar abgegossene Lösung bei möglichstem Luftabschlufs so lange eingedampft, bis eine gröfsere Menge kleiner Krystalle von kohlens. Natron niederfielen und die syrupöse Flüssigkeit einer Abhühlung von — 22° ausgesetzt. Da hierbei sich keine Krystalle abschieden, so wurde der gröfsere Theil der Lösung anhaltend mit einem Glasstabe umgerührt, wodurch die ganze Masse schliefslich zu einem Krystallbrei erstarrte, welcher nach dem Abfliefsen der, fast nur kohlens. Natron enthaltenden Mutterlauge und Lösen in wenig destillirtem Wasser nach längerem Stehen schöne farblose, bis $^3/_4$ Zoll grofse Krystalle von *kiesels. Natron*, deren Zusammensetzung der Formel $NaO, SiO_2 + 8HO = 3NaO, 2SiO_3 + 24HO$ entsprach, lieferte. Die chemische Zusammensetzung dieser Krystalle stimmt mit dem von Hermann (1) erhaltenen Salze, jedoch weicht ihre Krystallform von der des letzteren ab. Das von Ammon untersuchte kiesels. Natron $NaO, SiO_2 + 8HO$ krystallisirt monoklinometrisch, mit den Flächen $\infty P . \infty P2 . + P\infty . - P\infty . (^1/_2 P\infty) . + P2 . - P2 . + P^3/_4 . - P^3/_4$, dem Verhältnifs der Hauptaxe zur Orthodiagonale zur Klinodiagonale = 1,27077 : 1 : 1,34443, dem Winkel der geneigten Axen = 70°10', den Neigungen $\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 79°50', $+ P\infty : - P\infty$ daselbst = 86°34', $+ P\infty : \infty P$ = 112°56', $(^1/_2 P\infty) : (^1/_2 P\infty)$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 115°22'. Das Salz löst sich leicht mit stark alkalischer Reaction in Wasser und es werden die Lösungen wie auch die trockenen Krystalle durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Bei etwa 45° schmilzt das Salz zu einem nicht wieder erstarrenden Syrup; bei weiterem Erhitzen verliert es sein Wasser und hinterläfst eine weifse, schwammige Masse, welche sich noch leicht in

(1) J. pr. Chem. XII, 294; vgl. auch L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., II, 340.

Kiesels. Salze.

Wasser löst. Es ist Ammon nicht gelungen, auf dem gleichen Wege, wie auch nach anderen Methoden, ein krystallisirtes kiesels. Kali zu erhalten. Auch gelang es nicht, aus einem Gemenge der Lösungen von kiesels.- und kohlens. Natron, wie von kiesels.- und kohlens. Kali krystallisirte Doppelsalze zu erhalten. — Der Weg, welchen Ammon zur Darstellung der Silicate der Erden einschlug, bestand darin, dafs Er die meist verdünnte Lösung eines Erdsalzes mit der ebenfalls verdünnten des kiesels. Natrons niederschlug. Die erhaltenen Niederschläge waren amorph, meist gallertartig oder flockig. Der *kiesels. Baryt*, BaO, SiO_2, ist nicht völlig unlöslich in heifsem Wasser, völlig löslich in verdünnter Salzsäure und enthält nach dem Trocknen bei 100° noch ziemlich viel Wasser. Der *kiesels. Kalk*, CaO, SiO_2, scheidet sich beim Mischen der entsprechenden Lösungen als schwach weislicher, sehr voluminöser, gallertartiger Niederschlag ab, der sich in Salzsäure löst, und nach dem Trocknen in der, durch die Kohlensäure der Luft theilweise zersetzten, dichten, durchscheinenden Masse noch viel Wasser enthält. Nach dem Glühen wird durch Salzsäure die Kieselsäure, je nach dem angewandten Hitzgrad, gelatinös oder sandig abgeschieden. Der kiesels. Kalk ist bei lang andauernder Behandlung mit Wasser darin löslich, wie es scheint unter geringer Zersetzung. Ganz gleich dem kiesels. Kalk verhält sich der kiesels. Strontian. *Kiesels. Magnesia*, $3(MgO, SiO_2) + 5HO$, wird beim Trocknen an der Luft durch die Kohlensäure derselben gar nicht zersetzt; feucht löst sie sich in verdünnten Säuren; wird nach dem Glühen nicht mehr vollständig durch Salzsäure zersetzt und sintert beim stärkeren Glühen im Platintiegel zusammen. — Bei dem Eintragen von frisch gefällter Thonerde in eine ziemlich concentrirte kochende Lösung von Aetznatron und kiesels. Natron löste sich zuerst alle Thonerde, dann fiel ein schweres weifses Pulver nieder, welches sich als ein Doppelsilicat aus kiesels. Natron und kiesels. Thonerde erwies. Der

Vorgang läfst sich durch folgendes Schema darstellen : $2(NaO, Al_2O_3) + 4(NaO, SiO_2) = (2NaO, SiO_2 + 2Al_2O_3, 3SiO_2) + 4NaO$. Wird eine verdünnte heifse Alaunlösung mit kiesels. Natron gefällt, so erhält man einen gelatinösen, nach dem Trocknen weifslichen, sehr leichten Niederschlag, ebenfalls eine Doppelverbindung, in welcher der Sauerstoff der Kieselsäure das Doppelte des Sauerstoffs der Basen beträgt. Die Bildung derselben erfolgt nach der Gleichung : $(KO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 4(NaO, SiO_2) = (NaO, SiO_2 + Al_2O_3, 3SiO_2) + KO, SO_3 + 3NaO, SO_3$. Ein Versuch, in gleicher Weise mit überschüssiger schwefels. Thonerde und kiesels. Natron angestellt, gab ein Silicat der Thonerde, in welchem der Sauerstoff der Kieselsäure genau doppelt so grofs ist, als der der Thonerde. Im Allgemeinen ähnliche Resultate erhielt Ammon bei Versuchen mit kiesels. Kali. — Ammon stellt schliefslich in einer Tabelle die Zusammensetzungsformeln der Alkalisilicate, wie sie sich nach den beiden Anschauungsweisen der Kieselsäure (als SiO_2 oder SiO_3) ergeben, zusammen und spricht Sich wegen der gröfseren Einfachheit der Verbindungsverhältnisse, welche sich bei Annahme der Formel SiO_2 ergiebt, für diese aus (1). Kiesels. Salze.

Lenfsen (2) hat über einen Fall von Entglasung berichtet, welchen Er an einem Theil eines Manometerrohres, das Jahre lang dem Druck gespannter Wasserdämpfe ausgesetzt war, beobachtete. Die Analyse des unveränderten wie des veränderten Glases zeigte, dafs in diesem Falle die Entglasung auf einer Entziehung von Alkali beruhte. — Bischof (3) hat Untersuchungen über die Schmelzbarkeit verschiedener Silicate veröffentlicht, auf welche wir verweisen. Entglasung.

(1) Vgl. über die Frage, ob die Formel der Kieselsäure = SiO_3 oder SiO_2 zu setzen sei, auch Gaudin, Instit. 1862, 28. — (2) J. pr. Chem. LXXXV, 95. — (3) Dingl. pol. J. CLXV, 378.

Kalkofen-schlacke.

E. Reichardt (1) hat die Schlacke eines Kalkofens untersucht und Betrachtungen über ihre Bildungsweise angestellt. Die Schlacke enthielt nach einer von Schmidt ausgeführten Analyse 20,001 FeO; 46,612 CaO; 0,110 MgO und 32,655 SiO_3 und Reichardt berechnet daraus die Formel $3FeO, SiO_3 + 3(3CaO, SiO_3)$.

Wolfram-verbindungen.

Ueber die Darstellung der Wolframsäure und einiger wolframsauren Salze im krystallisirten Zustande hat H. Debray (2) Mittheilungen gemacht. Wird ein Gemenge von wolframs.- und kohlens. Natron zum lebhaften Rothglühen erhitzt und alsdann ein Strom von Chlorwasserstoffsäure darüber geleitet, so erhält man die Wolframsäure in dunkel-olivengrünen, rectangulären Prismen oder Zusammenwachsungen derselben, welche in dem entstandenen Chlornatrium eingeschlossen sind. Bei Anwendung von Weifsrothglühhitze und einem raschen Strom von Chlorwasserstoffsäure werden die Krystalle von ihrem ursprünglichen Platze weggetrieben und setzen sich dann an den Wandungen der Röhre in octaëdrischer Form ab. Die natürlich vorkommende Wolframsäure scheint auf den ersten Blick von der eben beschriebenen sehr verschieden zu sein, der Unterschied scheint indessen wesentlich auf der verschiedenen Gröfse der Krystalle zu beruhen. Erhitzt man jene in einem sehr raschen Chlorwasserstoffstrom, so läfst sie sich forttreiben und theilweise in die Form der, in der angegebenen Weise aus wolframs. Natron erhaltenen Wolframsäure überführen. Wird wolframs. Kalk, mit Kalk gemengt, in einem Chlorwasserstoffstrom erhitzt, so verwandelt er sich in neutrales Salz, welches in Octaëdern in dem entstandenen überschüssigen Chlorcalcium krystallisirt, und dessen Zusammensetzung durch die Formel

(1) Arch. pharm. [2] CX, 102. — (2) Compt. rend. LV, 287; Instit. 1862, 262; Bull. soc. chim. 1862, 95; Ann. Ch. Pharm. CXXV, 95; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 570; Rép. chim. pure IV, 341; N. Arch. ph. nat. XV, 374; Chem. Centr. 1863, 208.

CaO, WO_3 ausgedrückt ist. — Beim Erhitzen eines in beliebigen Verhältnissen dargestellten Gemenges von Wolframsäure und Eisenoxyd in einem raschen Chlorwasserstoffstrom wird die ganze Masse fortgetrieben und es setzt sich an den kälteren Theilen der Röhre Wolframsäure, magnetisches Eisenoxydoxydul und namentlich wolframs. Eisenoxydul in deutlichen, glänzenden Krystallen an, deren Form der des natürlichen Wolframs identisch ist. Die Analyse dieser Krystalle ergab die Formel FeO, WO_3, welche die des Wolframs ist, in welchem alles Manganoxydul, das gewöhnlich darin vorkommt, durch Eisenoxydul ersetzt ist. Wolframverbindungen.

C. Marignac (1) hat Untersuchungen über die wolframs. Salze, die Fluorwolframverbindungen und die kieselwolframs. Salze veröffentlicht. Er hat bezüglich der Zusammensetzung der wolframs. Salze die Angaben von Scheibler (2) in fast allen Punkten bestätigt gefunden und Er betrachtet, wie Riche (3) und auch Scheibler angenommen, als erwiesen, dafs es nur zwei bestimmt verschiedene Modificationen der Wolframsäure gebe, eine unlösliche, welche die gewöhnlichen wolframs. Salze bildet, die durch Säuren gefällt werden, und eine andere lösliche, welche die durch Säuren nicht fällbaren metawolframs. Salze bildet. Marignac findet, wie Scheibler, dafs die metawolframs. Salze durch die allgemeine Formel : $MO, 4 WO_3 + x$ aq. ausgedrückt sind. Die neutralen wolframs. Salze werden durch die Formel MO, WO_3 ausgedrückt, aber man findet darunter viele saure Salze, von mannigfaltigen und ziemlich complicirten Zusammensetzungsverhältnissen; wahrscheinlich müssen sie alle als Verbindungen von zweifach-wolframs.- mit dreifach-wolframs. Salzen betrachtet werden. Unter diesen Salzen un-

(1) Compt. rend. LV, 888: Ann. Ch. Pharm. CXXV, 362; Rép. chim. pure V, 83; Chem. Centr. 1863, 412 — (2) Jahresber. f. 1861, 214. — (3) Jahresber. f. 1856, 372; f. 1857. 184.

Wolframverbindungen. terscheidet sich eine bemerkenswerthe Reihe durch ihre geringere Löslichkeit (bei Gehalt an alkalischer Basis) und ihre gröfsere Beständigkeit. Laurent (welcher diese Salze als parawolframsaure bezeichnet) hatte in ihnen das Verhältnifs der Säure zur Basis wie 5 zu 12 angenommen, später glaubten Lotz (1) wie auch Scheibler (2), dafs dieses Verhältnifs wie 3 zu 7 sei. Marignac nimmt die Formel Laurent's, 5MO, $12WO_3$ wieder auf, glaubt aber, dafs diese Salze als Doppelsalze betrachtet und ihre Formel geschrieben werden müfste : $3(MO, HO, 2WO_3) + 2(MO, 2HO, 3WO_3)$. — Es ist Marignac eben so wenig wie Berzelius geglückt, reine Fluorwolframverbindungen zu erhalten. Durch Behandlung der wolframs. Salze mit Fluorwasserstoffsäure hat Er noch mehrere neue Salze der Reihe erhalten, welche Berzelius als Verbindungen von wolframs. Salzen mit Fluorwolframsalzen betrachtet. Die Fluorboronsalze haben ebenfalls Neigung, sich mit den bors. Salzen zu verbinden, es konnte aber kein Beispiel von Isomorphismus mit analogen Verbindungen aufgefunden werden. Die Untersuchungen der Krystallform der Verbindungen von Fluorwolframsalzen mit wolframs. Salzen haben das Resultat ergeben, dafs ein vollkommener Isomorphismus besteht zwischen der, in die genannte Klasse gehörigen Kupferverbindung einerseits und den Kupferverbindungen aus der Klasse der Fluorsilicium-, Fluorzinn- und Fluortitansalze andererseits. Die Wolframkupferverbindung der ersten Art und die Titankupferverbindung der zweiten Art, welche genau dieselben Krystallformen haben, vereinigen sich beide mit Fluorammonium zu isomorphen Verbindungen. Betrachtet man die früher gebrauchten Formeln für diese Verbindungen, CuO, $WO_3 + CuFl, WFl_3$ und CuFl, $TiFl_2$, so erscheint der Isomorphismus derselben unerklärlich; be-

(1) Jahresber. f. 1854, 338 ff. — (2) Jahresber. f. 1861, 223.

achtet man aber, dafs die Beziehungen des Isomorphismus nur dann in den Formeln hervortreten, wenn diese nach Atomgewichten und nicht nach Aequivalentgewichten der Bestandtheile geschrieben sind, und verdoppelt man vorher das Aequivalentgewicht des Fluors, da es zweiatomig ist, so ergeben sich für die beiden Verbindungen die Formeln : $ĆuẄΘ_2Fl_4$ und $ĆuŤiFl_6$, für welche der Isomorphismus nicht mehr auffallend erscheint. Derselbe kann bis zu einem gewissen Punkt zu den Schlufsfolgerungen berechtigen, dafs das Fluor in gewissen Fällen den Sauerstoff nach gleichen Atomen als isomorphes Element vertreten könne, obgleich das Verhältnifs der Atomgewichte dieser beiden Elemente nicht das ihrer Aequivalentgewichte ist; und dafs es unmöglich erscheint, Berzelius' oben erwähnte Betrachtungsweise bezüglich der Constitution der Sauerstoff und Fluor enthaltenden Wolframverbindungen beizubehalten. — Die *kieselwolframs.* Salze (1) lassen sich nach Marignac leicht erhalten durch Kochen der Lösung der sauren wolframs. Salze mit gelatinöser Kieselsäure. Diese Salze sind sehr leicht löslich, krystallisiren gut, ihre Lösung wird weder durch Säuren noch durch Schwefelwasserstoff gefällt. Sie sind sehr beständig, durch Chlorwasserstoffsäure werden sie, selbst beim Abdampfen damit, nicht zersetzt, sondern nur in saure kieselwolframs. Salze umgewandelt. Durch Glühen werden sie zersetzt und theilweise unlöslich und beim Schmelzen mit Alkalien oder kohlens. Alkalien werden sie zu wolframs.- und kiesels. Salzen umgewandelt. Diese Salze scheinen alle eine und dieselbe, aus 10 Aeq. Wolframsäure und 1 Aeq. Kieselsäure bestehende Säure zu enthalten. Die neutralen Salze enthalten 4 Aeq. Basis;

Wolfram.

(1) Man findet diese Salze gewöhnlich in den von der Darstellung der wolframs. Salze herrührenden Mutterlaugen. Marignac glaubt, dafs Laurent's s. g. polywolframs. Salze kieselwolframs. Salze waren, und dafs Riche's als neutrales metawolframs. Ammoniak beschriebenes Salz ein kieselwolframs. Ammoniaksalz war.

aber es ist vielleicht passender, diese Zahlen zu verdoppeln und den neutralen Salzen die allgemeine Formel 8 MO, $20 WO_3, 2 SiO_2$ zu geben, um dieser Formel auch die sauren Salze und die Doppelsalze unterordnen zu können. Die Zusammensetzung der von Marignac analysirten Salze ist :

$8 NH_4O,$	$20 WO_3, 2 SiO_2 + 16$ aq.	Gerades rhombisches Prisma.
$7 NH_4O, HO,$	$20 WO_3, 2 SiO_2 + 24$ aq.	Amorph; warzig.
$6 NH_4O, 2 HO,$	$20 WO_3, 2 SiO_2 + 18$ aq.	Schiefes rhombisches Prisma.
$3 NH_4O, 5 HO,$	$20 WO_3, 2 SiO_2 + 8$ aq.	Amorph; warzig.
$3 KO, 5 HO,$	$20 WO_3, 2 SiO_2 + 26$ aq.	Hexagonales Prisma.
$3 NaO, 5 HO,$	$20 WO_3, 2 SiO_2 + 17$ aq.	Symmetrisch-schiefes Prisma.

Chrom.

Bringt man zu einer Lösung von Chromchlorid Natriumamalgam, so bildet sich nach C. W. Vincent (1) Chromamalgam, welches bei der Destillation in einer gebogenen Röhre, die mit Steinöldampf gefüllt ist, metallisches Chrom in fein vertheiltem Zustande liefert.

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

M. Siewert (2) hat auf das Verhalten des chroms. Baryts zu Salpetersäure eine neue Methode zur Darstellung der Chromsäure gegründet. Chroms. Baryt wird mit einem grofsen Ueberschusse von, mit wenig Wasser verdünnter Salpetersäure in der Hitze behandelt, die kochende Lösung von dem ausgeschiedenen salpeters. Baryt abgegossen, die erkaltete Flüssigkeit von weiter abgesetztem salpeters. Baryt abgetrennt, die Salpetersäure abdestillirt, bis sich an den Retortenwänden Chromsäurekrystalle ausscheiden und alsdann die nicht krystallisirte Flüssigkeit aus der Retorte ausgegossen und im Wasserbade zur Trockene verdampft. Durch Trocknen der Säure über freiem Feuer und unter beständigem Umrühren erhält man dieselbe vollkommen rein in Form eines dem geglühten Eisenoxyd ähnlichen Pulvers, welches sich beim Erhitzen fast schwarz färbt, beim Erkalten aber wieder roth wird. — *Dreifach-chroms. Kali* erhielt Siewert zufällig bei Darstellung reiner Chromsäure nach der Methode

(1) Phil. Mag. [4] XXIV, 328. — (2) Haller Zeitschr. XIX, 11.

von Maus (1), und machte bei dem Versuche, das Salz umzukrystallisiren, die Beobachtung, dafs dasselbe nur aus Flüssigkeiten erhalten werden kann, welche einen bedeutenden Ueberschufs an Chromsäure (oder concentrirter Salpetersäure) enthalten, da es mit Wasser in Berührung in freie Chromsäure und zweifachs. Salz zerfällt. Bezüglich der Darstellung (2) des dreifach-chroms. Kali's bemerkt Siewert, dafs es vortheilhaft ist, die Lösung des zweifach-chroms. Kali's in concentrirter Salpetersäure 5 bis 10 Minuten lang sieden zu lassen, alsdann mit Wasser zu verdünnen, vom abgeschiedenen Salpeter abzutrennen, die Flüssigkeit auf das erste Volum einzudampfen und alsdann von Neuem concentrirte Salpetersäure zuzusetzen. Beim langsamen Erkalten erhält man dann reine, gut ausgebildete Krystalle des dreifach-chroms. Kali's, welche nochmals aus reiner concentrirter Salpetersäure umkrystallisirt werden können. — Läfst man die Lösung des vorhergenannten Salzes in concentrirter Salpetersäure längere Zeit im Sandbade stehen, so wird die Flüssigkeit braunschwarz, undurchsichtig und setzt nach dem Erkalten eine harte Krystallkruste ab, die im Wesentlichen aus vierfach-chroms. Kali besteht, welches durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salpetersäure in glänzenden, rothen, dünnen, prismatischen Blättchen erhalten werden kann. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $KO, 4CrO_3$. — Siewert hat die Krystallform des *zweifach-chroms. Natrons*, $NaO, 2CrO_3 + 2HO$, bestimmt. Die schön rubin- oder hyacinthrothen Krystalle sind nach Ihm Prismen von 97°42′ und 80°18′, an jedem Ende durch drei unter sich und mit zwei sich parallelen Prismaflächen in einer Zone liegenden Flächen begrenzt, deren Neigungen gegen dieselben Prismaflächen = 114°12′; 83°; 55°24′. Sauerstoffverbindungen des Chroms.

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., II, 548 f. — (2) Vgl. Bothe's Methode im Jahresber. f. 1849, 272.

Sauerstoff-verbindungen des Chroms.

Für das *zweifach-chroms. Ammoniak* hatte Darby (1) die Formel $NH_3, 2CrO_3$ aufgestellt, Richmond u. Abel (2) hatten dagegen gefunden, dafs in dem Salze Ammoniumoxyd anzunehmen sei, und dafs demselben die Formel $NH_4O, 2CrO_3$ zukomme. Siewert hat durch erneute Analysen dieses Salzes die von den letzteren Forschern angenommene Formel bestätigt. Durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure wird aus dem vorhergehenden Salz das *dreifach-chroms. Ammoniak*, $NH_4O, 3CrO_3$, ganz in derselben Weise wie das entsprechende Kalisalz gewonnen. Es bildet nicht zerfliefsliche, dunkelgranatrothe, glänzende Krystalle, welche mit Wasser in Chromsäure und zweifach-chroms. Ammoniak zerfallen, sich bei 110 bis 120° schwarzroth färben und beim stärkeren Erhitzen heftig verpuffen, unter Hinterlassung eines grauschwarzen Rückstandes in Form von Theeblättchen. Nach Siewert sind die säulenförmigen, oft sehr flächenreichen Krystalle des dreifach-chroms. Ammoniaks im Allgemeinen isomorph mit denen des dreifach-chroms. Kali's (3); Er beschreibt erstere Krystalle als dem rhombischen System angehörig, mit den vorherrschenden Flächen $\infty P . \infty \breve{P} n . \infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . P$ und mehreren secundären Pyramiden; $\infty P : \infty P = 79^\circ 12'$, $\infty P : \infty \breve{P} n = 161^\circ 18'$, $P : P$ in den Endkanten $= 106^\circ 26'$ und $138^\circ 48'$. Nach der Mittheilung einiger Versuche über die Natur der Verpuffungsrückstände des zweifach- und des dreifach-chroms. Ammoniaks wendet sich Siewert zur Beschreibung des *chroms. Kalkes*, $CaO, CrO_3 + 2HO$, welchen man beim Verdunsten einer, durch Digestion von reiner Chromsäure mit überschüssigem Marmor dargestellten Lösung über Schwefelsäure in gelben säulenförmigen Krystallen erhält. Dieselben scheinen quadratische Säulen mit quadratoctaëdrischer Endigung zu sein. Beim Erhitzen

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 416. — (2) Jahresber. f. 1850, 312. — (3) Für welche indessen Naumann (Jahresber. f. 1849, 278) eine andere monoklinometrische Krystallform fand.

werden sie zinnoberroth, beim Erkalten wieder gelb; bei starkem Glühen verlieren sie ihr Krystallwasser. Das Salz löst sich bei 14° in 241,3 Th. Wasser; dagegen ist es leicht in einer chromsäurehaltenden Flüssigkeit löslich. — Neutrales chroms. Bleioxyd, wiederholt mit kochender concentrirter Salpetersäure behandelt, liefert beim Erkalten braungelbe, stark glänzende Krystalle, welche sich als einfach-chroms. Kali, KO, CrO_3 erwiesen. — Versuche, die Chromsäure an die Stelle der Schwefelsäure in den Alaun einzuführen, sind erfolglos geblieben. Sauerstoff-verbindungen des Chroms.

Die schon von Brooke (1) gemessenen, aber ihrer Zusammensetzung nach nicht genau bekannt gewesenen Krystalle des zweifach-chroms. Ammoniumoxydes hat auch Schabus (2), nachdem A. Meier in ihnen 78,8 und 81,2 (im Mittel 80 pC.) CrO_3, also die Zusammensetzung = AmO, $2\,CrO_3$ gefunden, krystallographisch bestimmt. Schabus giebt ihnen eine Stellung, in welcher die Formen als monoklinometrische Combinationen von + P, — P, 0 P, + P∞, — P∞ und (P∞) erscheinen und für welche a : b (Klinodiagonale) : c (Hauptaxe) = 0,5643 : 0,5833 : 1 und der schiefe Axenwinkel = 86°33,5′ wird. Die Spaltbarkeit der Individuen findet nach — P∞ und undeutlich nach (∞P∞) statt.

Die von Fremy (3) zuerst beschriebenen ammoniakalischen Chromoxydsalze sind von P. T. Cleve (4) neuerdings untersucht worden, aber mit sehr abweichenden Resultaten. Cleve hat allein eine dem salzs. Roseochromoxyd Fremy's ähnliche Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung und Eigenschaften indessen derartig von Fremy's Salz abweichen, daſs der Verf. ihr den Namen *Tetramminchromchlorid* gegeben hat. Zu ihrer Darstellung wurde das aus einer kalt gesättigten Chromalaunlösung durch einen geringen

(1) Ann. of Philosophy, new ser., VI, 287. — (2) Pogg. Ann. CXVI, 420. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 162. — (4) J. pr. Chem. LXXXVI, 47; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 651.

Sauerstoff-verbindungen des Chroms.

Ammoniaküberschufs gefällte graugrüne Oxydhydrat nach dem Abfiltriren und Abtropfenlassen so lange in einem verschlossenen Gefäfse mit einer gesättigten Lösung von Chlorammonium in Ammoniak digerirt, bis sich dasselbe mit tief rother Farbe gelöst hatte. Diese Lösung setzte an der Luft ein rothviolettes amorphes Pulver ab, dessen dunkelrothe Lösung in überschüssiger kalter Chlorwasserstoffsäure allmälig ein lebhaft rothes Krystallpulver ausschied, welches aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden konnte. Bei langsamer Krystallisation bildet das Salz luftbeständige, gut ausgebildete, glasglänzende, tiefrothe rhombische Prismen mit makrodiagonalem Doma, welche sich in Wasser lösen; deren neutrale Lösung beim Kochen unter Ammoniakverlust sich zersetzt; Alkalien bewirken ebenfalls leicht Zersetzung. Bei 100° verlieren die Krystalle nur hygroscopisches Wasser; bei 220° zersetzen sie sich unter Ammoniakverlust. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel Cr_2Cl_3, $4NH_3$, $2HO$. Mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Palladiumchlorür und Quecksilbercyanid bildet das Salz Doppelverbindungen, von denen nur die beiden ersteren näher untersucht wurden. Das *Platinchlorid-Doppelsalz*, Cr_2Cl_3, $4NH_3$, $2HO + 2PtCl_2$, fällt beim Vermischen der beiden concentrirten Lösungen als braunrothes Krystallpulver aus; es löst sich in heifsem Wasser. Das *Quecksilberchlorid-Doppelsalz*, welches sich beim freiwilligen Verdunsten des Gemisches beider Salzlösungen in dünnen, rosafarbenen Tafeln ausscheidet, enthält entweder 4 oder 5 At. HgCl auf 1 At. des Chromsalzes. Das *Tetrammin-chromoxydhydrat* läfst sich aus dem Chlorid durch Silberoxyd nicht abscheiden; es fällt zwar Chlorsilber aus, aber die braunviolette Lösung entwickelt bald Ammoniak und wird heller und bei Zusatz von Salpetersäure scheidet die gelb gewordene Lösung noch viel Chlorsilber aus. Wird das trockene Chlorid mit Schwefelsäure übergossen, so entwickelt sich Salzsäuregas und das Gemisch erstarrt zu

einem Brei rosenrother Nadeln von *schwefels. Tetrammin-chromoxyd*, die aus Cr_2, Cl, O_2, $6\,SO_3$, 6 HO, $4\,NH_3$ bestehen und wofür Cleve die Formel giebt : Cr_2Cl_3, $4\,NH_3$, $2\,HO + 2(Cr_2O_3, 3\,SO_3, 4\,NH_3, 2\,HO) + 12\,SO_3$, HO. Das hygroscopische Salz zersetzt sich durch Wasser in Schwefelsäure und das wenig lösliche Salz Cr_2Cl_3, $4\,NH_3$, $2\,HO + 2(Cr_2O_3, 3\,SO_3, 4\,NH_3, 2\,HO)$. Versuche, durch Fällen des schwefels. Salzes mit salpeters.-, essigs.- und kohlens. Baryt entsprechende Salze zu gewinnen, ergaben negative Resultate, die rothen Lösungen zersetzten sich unter dem Exsiccator. Das *salpeters. Salz* konnte aber durch Vermischen äquivalenter Mengen des Chlorids und salpeters. Silberoxyds in grofsen, anscheinend hexagonalen Tafeln erhalten werden, welche leicht löslich waren, mit Salzsäure das ursprüngliche Chlorid gaben, beim Erhitzen in Wasser sich in Ammoniak, salpeters. Ammoniak und Chromoxyd zersetzten.

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

H. Schiff (1) hat Untersuchungen über mehrsäurige Verbindungen der unorganischen Chemie veröffentlicht. Wir betrachten zunächst die von Ihm mitgetheilten Beobachtungen über die basischen Chromsalze, aus welchen die mehrsäurigen Doppelsalze des Chroms erhalten wurden. Wird Chromoxydhydrat mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so erhält man bekanntlich das Salz Cr_4O_6, $3\,S_2O_6$; bei längerer Einwirkung von warmer verdünnter Säure bildet sich nach Schrötter das Salz Cr_4O_6, $2\,S_2O_6$. Sättigt man die Säure mit Oxydhydrat, so erhält man noch basischere Salze. Die bei 50 bis 60° abgedunstete dunkelgrüne Lösung hinterläfst eine ebenso gefärbte, in Wasser lösliche Masse, deren Zusammensetzung der Formel : $2\,S_2H_4 \left\{ \begin{matrix} (Cr_2)_2 \\ \\ O_2 \end{matrix} \right\} O_{12} + 4\,H_2O_2$ entspricht. Das wasserfreie Salz ist

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 157; Ann. ch. phys. [3] LXVI, 129; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 997.

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

hellgrün, wird selbst von kochenden concentrirten Säuren nur schwierig, am leichtesten durch schmelzendes Alkali angegriffen. Das gewässerte Salz liefert eine neutral reagirende Lösung, welche, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht werden kann. Nach sechstägiger Digestion der Lösung mit Chromoxydhydrat erhielt Schiff das, wohl als Uebergangsproduct zu betrachtende Salz $3\,Cr_4O_6, 4\,S_2O_6 + 12\,H_2O_2$. Wird das aus der Lösung des basischen Sulfats durch mäſsigen Wasserzusatz gefällte basische Salz in sehr wenig Salzsäure gelöst, die Lösung stark verdünnt, einige Stunden gekocht, nach dem Erkalten von etwa gefällten Flocken abgegossen und unvollständig durch Ammoniak gefällt, so erhält man hellblaue Flocken der Verbindung $\left.\begin{matrix}(Cr_2)_2\\ S_2O_4,\ H_2H_2\end{matrix}\right\}O_{12} + 4\,H_2O_2$. — Eine Lösung von Chromoxydhydrat in überschüssiger, mäſsig concentrirter Essigsäure giebt beim Verdunsten grüne Krystalle, welche sich in kaltem Weingeist nicht, in Wasser leicht lösen zu einer bei auffallendem Lichte grünen, bei durchfallendem rothen Flüssigkeit. Der durch Ammoniak erzeugte Niederschlag löst sich im Ueberschuſs zu einer violettrothen Flüssigkeit. Das bei 70 bis 80° getrocknete Salz ergab die Formel : $\left.\begin{matrix}(Cr_2)_2\\ 6\,C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_{12} + 2\,H_2O_2$. Wird Chromoxydhydrat mehrere Tage mit der Lösung des ebengenannten Salzes digerirt, so erhält man die Verbindung $\left.\begin{matrix}(Cr_2)_2\\ H_2,\ 4\,C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_{12}$ (1). — Werden Chromoxydsalze mit benzoës. Kali gemischt, so entsteht erst nach einiger Zeit eine sich langsam vermehrende Fällung; der Niederschlag entsteht sogleich in reichlicher Menge, wenn man die Lösungen bei 40 bis 50° vermischt; er ist wahrscheinlich das neutrale Salz $\left.\begin{matrix}(Cr_2)_2\\ 6\,C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_{12}$ + aq. Mit Wasser oder

(1) Das von Ordway (Jahresber. f. 1858, 113) beschriebene dreifach-basische purpurfarbene Chromacetat konnte Schiff nicht erhalten.

Weingeist gekocht, ergiebt dasselbe unter Abgabe von Benzoësäure die basische Verbindung $\left.\begin{matrix}(Cr_2)_2 \\ H_2,\ 4\ C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\} O_{12}$ $+ H_2O_2$. — Von den Chromnitraten nimmt das neutrale Salz $[(Cr_2)_2,\ 6\ NO_4]O_{12}$ noch Chromoxydhydrat auf und bildet die basische Verbindung $[(Cr_2)_2, H_2, 4\,NO_4]O_{12}$. Ordway (1) entzog dem neutralen Salz durch vorsichtigen Zusatz von Alkali $^2/_3$ der Säure und erhielt eine Lösung, in welcher die basische Verbindung $[(Cr_2)_2, H_4, 2\,NO_4]O_{12}$ anzunehmen ist. Schiff erhielt durch längere Digestion von Chromnitrat mit überschüssigem Oxydhydrat in der Wärme basische Salze, welche in ihrer Zusammensetzung zwischen den beiden letztgenannten Salzen stehen. — Das weins. Salz $2\left.\begin{matrix}(Cr_2)_2 \\ C_8H_4O_8 \\ H_2\end{matrix}\right\} O_{12}$ wird in violetten Flocken erhalten, wenn man die violette Lösung von Chromoxydhydrat in Weinsäure mit Weingeist fällt. — Bezüglich der basischen Chromchloride hat Schiff ein bei 100° wasserfreies Salz $\left.\begin{matrix}(Cr_2)_2 \\ H_4Cl_2\end{matrix}\right\} O_8$ bei der mehrtägigen Digestion von Chromchloridlösung mit überschüssigem Oxydhydrat und Eindampfen der schwarzgrünen Lösung erhalten. Aehnliche Verbindungen sind schon von Moberg, Péligot und Ordway dargestellt worden. — Aus den im Vorhergehenden beschriebenen basischen Salzen wurden nun die folgenden *mehrsäurigen Doppelsalze* dargestellt. Die Salze krystallisiren schwer; die zu den Analysen verwandten Mengen wurden durch Eindampfen bei 70 bis 80° und Trocknen bei 100° gewonnen, wobei das Salz meist als amorphe Masse zurückblieb. Sämmtliche Salze verlieren in der Glühhitze ihr Wasser und hinterlassen Chromoxyd. Das *Chromsulfotetranitrat*, $S_2O_4,\ \left.\begin{matrix}(Cr_2)_2 \\ 4\,NO_4\end{matrix}\right\} O_{12}$, wurde durch Lösen des Sulfats in Salpetersäure erhalten. Die Lösung desselben wird durch

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 113.

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

Chlorbaryum in der Kälte nur leicht getrübt, erst beim Kochen erfolgt reichlichere Fällung. Durch Sättigen des eben beschriebenen, $2\,S_2O_4$ haltenden Sulfates mit Salpetersäure wurde das *Chromsulfodinitrat*, $2\,S_2O_4, \left.\begin{matrix}(Cr_2)_2\\ 2\,NO_4\end{matrix}\right\} O_{12}$, als grüne blasige hygroscopische Salzmasse erhalten. — Das *Chromdiacetotetrachlorid* $\left.\begin{matrix}(Cr_2)_2\\ 2\,C_4H_3O_2\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O_4\\ Cl_4\end{matrix} + 4\,H_2O_2$, wurde erhalten durch Auflösung von $(Cr_2)_2H_2O_4Cl_4$ in concentrirter Essigsäure; das *Chromdiacetosulfat* $\left.\begin{matrix}(Cr_2)_2\\ 2\,C_4H_3O_2\\ 2\,S_2O_4\end{matrix}\right\} O_{12}$, durch Auflösen des entsprechenden basischen Sulfats in Essigsäure. — Löst man die basischen Chromsulfate in der Kälte in Salzsäure und dampft bei etwa 50° ein, so erhält man eine grüne amorphe Masse von Alaungeschmack und saurer Reaction. Es ist dies das *Chromdisulfochlorid* $\left.\begin{matrix}(Cr_2)_2\\ 2\,S_2O_4\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O_8\\ Cl_4\end{matrix} + 2\,H_2O_2$. Durch Lösen des basischen Chlorids $(Cr_2)_2, H_2O_4Cl_4$ in Salpetersäure erhält man das *Chromdinitrotetrachlorid* $\left.\begin{matrix}(Cr_2)_2\\ 2\,NO_4\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O_4\\ Cl_4\end{matrix}$ in Form einer aus glänzenden Blättchen bestehenden hygroscopischen Masse. Beim Auflösen des basischen Chlorids $(Cr_2)_2, H_4O_8Cl_2$ in wenig verdünnter Salpetersäure erhält man als hellgrüne, poröse, beim Umrühren zu Pulver zerfallende hygroscopische Masse das *Chromdinitrodichlorid*, $H_2, \left.\begin{matrix}(Cr_2)_2\\ 2\,NO_4\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O_8\\ Cl_2\end{matrix}$.

Mangan.

In derselben Weise, wie Vincent (1) das metallische Chrom darstellt, kann man nach W. B. Giles (2) aus Manganamalgam, welches man aus einer Manganchlorürlösung mittelst Natriumamalgam gewinnt, metallisches Mangan im pulverförmigen Zustande erhalten.

(1) Vgl. S. 146. — (2) Phil. Mag. [4] XXIV, 328.

Manganoxychlorür.

Péan de Saint-Gilles (1) beobachtete beim Erhitzen eines Gemenges von Manganchlorür und salpeters. Natron in einem unvollkommen verschlossenen Gefäfse im Oelbad, dafs gegen 229° eine reichliche Entwickelung salpetriger Dämpfe eintrat, die erst nach 8- bis 10stündiger Erhitzung beinahe beendet war. Die Temperatur stieg nicht über 280°. Das durch Auswaschen von jeder Spur löslichen Chlorürs befreite feste Product der Reaction, welches ein dem Manganhyperoxyd ähnliches schwarzes Pulver darstellte, erwies sich als ein Oxychlorür, dessen Analyse der Formel $3(Mn_2O_3)MnCl$ entsprechende Werthe ergab.

Manganhyperoxyd.

Nach Untersuchungen von Gorgeu (2) ist das Manganhyperoxyd im Stande unter gewissen Verhältnissen die Rolle einer Säure zu spielen und daher besser als *manganige Säure* zu betrachten. Zur Darstellung des Hyperoxyds empfiehlt Gorgeu allein das von Berthier (3) angegebene Verfahren, wonach man reines Manganoxyduloxyd wiederholt mit heifser concentrirter Salpetersäure behandelt. Bei der Einwirkung von überschüssigem Chlorgas auf frisch gefälltes kohlens. Manganoxydul erhielt Gorgeu ein Hyperoxyd, welches gegen Manganoxydul nur ein Plus von 15,5 Sauerstoff enthielt, während die Formel 18,4 verlangt, welchem die Formel $5(MnO_2)MnO$ beigelegt wird. Hat man nicht alles Oxydul durch Behandlung mit Salpetersäure entfernt, so entfärbt die erhaltene Verbindung der beiden Oxyde das übermangans. Kali, was mit reinem Hyperoxyd nicht geschieht. In völlig reinem Wasser aufgeschwemmtes Manganhyperoxyd röthet Lackmus ziemlich stark, es absorbirt alkalische

(1) Compt. rend. LV, 829; Instit. 1862, 286; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 569; J. pr. Chem. LXXXVIII, 123; Rép. chim. pure IV, 379. — (2) Ann. ch. phys. [3] LXVI, 153; Rép. chim. pure IV, 415; Chem. Centr. 1863, 145. — (3) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., II, 625.

Mangan-hyperoxyd. Lösungen bei allmäligem Zusatz derselben; in Berührung mit kohlens. Baryt oder Kalk verbindet es sich mit der Base und entwickelt Kohlensäure u. s. w. Wird durch eine alkalische Lösung von reinem mangans. Kali Kohlensäure geleitet, bis das freie Alkali vollständig in kohlens. Salz umgewandelt ist, so bildet sich übermangans. Kali und ein gelber wasserhaltiger Niederschlag, welcher nur aus Manganhyperoxyd und Kali besteht und die der Formel $5(MnO_2)KO$ entsprechende Zusammensetzung hat. Das dem manganigs. Kali entsprechende Kalksalz, $5(MnO_2)CaO$, entsteht in Form eines braunen Niederschlages, welcher das übermangans. Kali nicht entfärbt, wenn man eine Lösung von salpeters. Manganoxyd in eine Lösung von unterchlorigs. Kalk bringt. Fügt man eine Lösung von Manganchlorür zu einer Lösung von übermangans. Kali und setzt man in dem Maſse, als sich Salzsäure bildet, kohlens. Kalk hinzu, so gelingt es, sämmtliches Mangan zu fällen : $3MnCl + KO, Mn_2O_7 + 2HO = KCl + 2HCl + 5MnO_2$. Bringt man umgekehrt das übermangans. Kali allmälig zu der Chlorürlösung, so wird jenes vollständig zersetzt, die Flüssigkeit wird sauer und man erhält einen Niederschlag von manganigs. Manganoxyd $5(MnO_2)MnO$ nach der Gleichung : $4MnCl + KO, Mn_2O_7 + 3HO = KCl + 3HCl + 5(MnO_2)MnO$. Fährt man mit dem Zusatz des übermangans. Kali's fort, so entfärbt der gebildete Niederschlag die Flüssigkeit, indem er sich in MnO_2 verwandelt. Bei diesen Reactionen entwickelt sich weder Sauerstoff noch Chlor.

Uebermangansäure. A. Terreil (1) hat Mittheilungen über die Darstellung der Uebermangansäure veröffentlicht. Man erhält dieselbe, wenn man übermangans. Kali in Schwefelsäure

(1) Bull. soc. chim. 1862, 40; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 437; Chem. Centr. 1863, 78; Chem. News VI, 57. Vgl. auch Aschoff, Jahresber. f. 1860, 168.

löst, welche mit $^1/_2$ Aeq. Wasser verdünnt ist, indem man eine zu bedeutende Temperaturerhöhung vermeidet. Die gelblichgrüne Lösung destillirt man im Wasserbade bei 60 bis 70°. Der Apparat erfüllt sich mit violetten Dämpfen, welche sich zu einer löslichen, grünlich schwarzen Flüssigkeit verdichten, welche weder Chlor noch Schwefelsäure enthält, sondern reine Uebermangansäure ist. Es ist schwierig, eine gröfsere Menge der Säure auf einmal zu bereiten, da in einem gewissen Augenblick, sobald die Menge des Destillats einigermafsen beträchtlich geworden ist, eine freiwillige Zersetzung unter schwacher Detonation und Abscheidung von Manganoxyd eintritt. Beim Stehenlassen der Lösung von übermangans. Kali in Schwefelsäure an feuchter Luft, oder besser beim Zusatz einiger Tropfen Wasser, scheidet sich alsbald die freie Uebermangansäure an der Oberfläche der Flüssigkeit in Form grünlichschwarzer öliger Tropfen aus, welche ein metallisches Ansehen haben und manchmal erstarren und zu Boden sinken. Die Reinigung der so erhaltenen Säure von Schwefelsäure ist schwierig. Die Uebermangansäure ist eine dicke, grünlichschwarze, metallisch glänzende Flüssigkeit, welche erstarren zu können scheint. Sie zieht begierig Feuchtigkeit an; ihre Lösung ist violett und läfst sich, vor Staub geschützt, im verdünnten Zustande ziemlich gut aufbewahren. Beim raschen Erhitzen detonirt die Säure; beim langsamen Erwärmen verflüchtigt sie sich theilweise in Form von violetten Dämpfen von eigenthümlichem metallischem Geruch. Ihr Oxydationsvermögen ist aufserordentlich bedeutend; Papier und Alkohol werden sofort von ihr entzündet, letzterer unter Explosion. Mit fetten Körpern in Berührung gebracht detonirt sie heftig unter weifser Lichterscheinung. Giefst man einige Tropfen von wässerigem schwefligs. Kali auf Uebermangansäure, so tritt unter Lichterscheinung eine sehr lebhafte Reaction ein; ein grofser Theil der Säure wird dampfförmig mit fortgerissen, die Dämpfe reduciren sich an der Luft und

Uebermangansäure.

fallen in Form von braunen Flocken nieder. Die Uebermangansäure löst sich etwas mit grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure; die Lösung in Schwefelsäure mit 3 Aeq. Wasser ist violett, welche Farbenverschiedenheit auf die Existenz einer wasserfreien und einer wasserhaltigen Uebermangansäure hinzudeuten scheint.

Arsen. Arsenige Säure.

Ch. L. Bloxam (1) ist durch die Untersuchung einer Reihe selbst dargestellter Salze der arsenigen Säure und durch die Vergleichung solcher von anderen Chemikern dargestellten zu der Ansicht gelangt, daſs die arsenige Säure dreibasisch sei und Salze von der Zusammensetzung RO, AsO_3; 2 RO, AsO_3 und 3 RO, AsO_3 bilde, daſs es aber auch solche von der Constitution 2 RO, 3 AsO_3 (Sesquiarsenite) und saure Salze RO, 2 AsO_3 gebe. Digerirt man kohlens. Kali mit überschüssiger arseniger Säure bei 100°, so erhält man ein in rectangulären Prismen krystallisirendes Salz KOHO, 2 AsO_3 + HO, welches bei 100° 1 Aeq. Wasser verliert, beim weiteren Erhitzen in einem trockenen Luftstrom zu einem gelben Liquidum schmilzt, welches zu einer glasartigen, gelblichen, sehr brüchigen und deliquescirenden Masse KO, 2 AsO_3 erstarrt. Kocht man arsenige Säure mit überschüssigem kohlens. Kali, so treibt je 1 Aeq. der Säure nur aus 3/4 des kohlens. Salzes die Kohlensäure aus und die concentrirte Lösung giebt zuerst Krystalle von KO, HO, 2 AsO_3 + HO, darnach bei 100° eingetrocknet, eine krystallinische Masse von der Formel 2 KO, 3 AsO_3 + 3 HO, welche bei fortgesetztem Trocknen kein Wasser mehr verliert und in stärkerer Hitze zu einer glasigen Masse schmilzt. — Gegen kohlens. Natron verhält sich die arsenige Säure ähnlich, aber krystallisirte Verbindungen konnten nicht erhalten werden. Wurde die mit überschüssiger arseniger Säure erhaltene

(1) Chem. Soc. J. XV, 281; J. pr. Chem. LXXXVII, 114; Chem. Centr. 1862, 910.

Masse bei 100° getrocknet, so zeigte der Rückstand die Zusammensetzung $NaO, 2 AsO_3$. Beim Eindampfen der Lösung von 3 Aeq. arseniger Säure mit 2 Aeq. kohlens. Natron wurde ein schwarzer Syrup erhalten, der beim Verdünnen wieder farblos wurde, und beim Eintrocknen bei 100° eine graue, verwirrt krystallinische Masse ergab, deren Zusammensetzung der Formel $2 NaO, 3 AsO_3$ entsprach. Auf kohlens. Alkalien wirkt arsenige Säure in dunkler Rothgluth auf gleiche Weise, wie in wässeriger Lösung, indem die beiden Salze $RO, 2 AsO_3$ und RO, AsO_3 entstehen, ersteres bei Ueberschufs der Säure, letzteres bei Ueberschufs des kohlens. Salzes. Beim Schmelzen von arseniger Säure mit Kali- oder Natronhydrat entstand, selbst in einem Strom von Wasserstoff, Stickstoff oder Leuchtgas viel Arsensäure unter Reduction von arseniger Säure. — Wird eine so verdünnte Lösung von $KOHO, 2 AsO_3$, dafs bei Zusatz von Säure keine arsenige Säure ausfällt, mit einer titrirten Lösung von salpeters. Silberoxyd vermischt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, so werden auf 1 Aeq. arsenigs. Salz 1,5 Aeq. Silbersalz verbraucht. Der gelbe, voluminöse, beim Stehen krystallinisch werdende Niederschlag besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge von $3 AgO, AsO_3$ mit freier arseniger Säure. Vermischt man das saure Filtrat mit mehr Silbersalz und neutralisirt mit Ammoniak, so fällt das gelbe Salz $3 AgO, AsO_3$ (1). Das Salz $2 NaO, 3 AsO_3$ giebt mit salpeters. Silberoxyd einen Niederschlag von $3 AgO, AsO_3$. — Vermischt man eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von 1 Aeq. essigs. Bleioxyd mit einer wässerigen Lösung von $^1/_2$ Aeq. arseniger Säure, so erhält man einen Niederschlag, der bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $2 PbO, AsO_3$ zeigt. Wird zweifach-

Arsenige Säure.

(1) Pasteur (Jahresber. f. 1847-1848, 424) hatte für dies gelbe Salz die Formel $2 AgO, AsO_3$ gegeben; Filhol (vgl. an demselben Orte) auch das Salz $3 AgO, AsO_3$ erhalten.

Arsenige Säure.

arsenigs. Kali mit salpeters. Bleioxyd gefällt, so erhält man das Salz 3 PbO, 3 HO, 2 AsO_3, nach der allgemeinen Formel 2(3 MO, AsO_3). — Beim Mischen einer verdünnten Lösung von zweifach-arsenigs. Kali mit schwefels. Kupferoxyd bis zur vollendeten Fällung besteht der bei 100° getrocknete Niederschlag aus einem Gemenge von 2 CuO, HO, AsO_3 mit arseniger Säure. Das saure Filtrat, wie beim Silbersalz behandelt, giebt einen nahezu aus 2 CuO, HO, AsO_3 bestehenden Niederschlag. Der aus anderthalbfach-arsenigs. Natron erhaltene Niederschlag enthielt 2,35 Aeq. Cu auf 1 Aeq. AsO_3 und 0,92 Aeq. HO. Ebenso scheint das Scheel'sche Grün zusammengesetzt zu sein. Wässerige arsenige Säure giebt mit schwefels. Kupferoxydammoniak einen Niederschlag, der, an der Luft getrocknet, aus 2 CuO, AsO_3, 3 HO, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, aus 2 CuO, HO, AsO_3 besteht. — Arsenigs. Baryt wurde durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer Lösung von arseniger Säure in Ammoniak oder durch Fällen von 2 NaO, 3 AsO_3 mit 2 Aeq. Chlorbaryum dargestellt und hat bei 100° wahrscheinlich die Formel BaO, 2 HO, AsO_3. Eine kalt gesättigte wässerige Lösung von arseniger Säure wird durch schwefels. Magnesia erst nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak, dann aber auch bei sehr bedeutender Verdünnung der Lösung gefällt. Der Niederschlag besteht bei 100° aus 2 MgO, 2 HO, AsO_3, bei 205° aus 2 MgO, HO, AsO_3 und über 205° getrocknet aus 2 MgO, AsO_3. — Eine mit Ammoniak und viel Salmiak vermischte, vom Niederschlag abfiltrirte Lösung von schwefels. Zinkoxyd giebt mit einer gesättigten wässerigen Lösung von arseniger Säure einen voluminösen Niederschlag, der krystallinisch wird und dann aus mikroscopischen Kugelaggregaten besteht; bei 100° stellt er ein perlglänzendes Pulver von der Zusammensetzung 3 ZnO, AsO_3 dar. Das Filtrat davon gab beim theilweisen Neutralisiren mit Schwefelsäure einen dem vorigen ähnlich zusammengesetzten Niederschlag; beim

vollständigen Neutralisiren wurde ein Salz erhalten, welches überschüssige arsenige Säure enthielt. — Für das arsenigs. Ammoniak haben Pasteur (1) und de Luynes (2) die Formel NH_4O, AsO_3 festgestellt. Bloxam erhielt beim Versetzen einer Lösung von arseniger Säure in Ammoniak und Wasser mit concentrirtem Ammoniak dasselbe Salz in Form prismatischer Krystalle, welche an der Luft leicht zerfliefsen und Ammoniak abgeben.

Nach Versuchen von Souchay (3) verflüchtigt sich aus einer Flüssigkeit, welche aus 1 Th. Salzsäure (von 1,12 spec. Gew.) und 2 Th. Wasser besteht und eine grofse Menge Arsensäure enthält, bei längerem wallendem Kochen niemals Arsen. Erst wenn so viel verdünnte Säure abdestillirt ist, dafs der Rückstand aus etwa gleichen Theilen Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und Wasser besteht, entweichen mit der Salzsäure Spuren von Arsen. Selbst bei Anwendung von unverdünnter Salzsäure gewöhnlicher Stärke ist die sich verflüchtigende Menge von Arsen immer nur sehr unbedeutend (4). Arsensäure.

Ludwig (5) wie auch H. Rose (6) haben früher gezeigt, dafs der Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in einer Auflösung von Arsensäure hervorbringt, nicht Fünffach-Schwefelarsen, sondern ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen mit Schwefel ist, und Rose hatte vermuthet, die Verbindung AsS_5 existire im freien Zustande überhaupt nicht, sie zerlege sich bei Abscheidung aus ihren Sulfosalzen in Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel. A. Fuchs (7) hat diesen Gegenstand nun einer näheren Prüfung unterzogen und auch nochmals das Verhalten Schwefelarsen.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 424. — (2) Jahresber. f. 1857, 209. (3) Zeitschr. anal. Chem. I, 448. — (4) Vgl. H. Rose's Beobachtungen im Jahresber. f. 1858, 185. — (5) Jahresber. f. 1859, 187. — (6) Ebendaselbst. — (7) Zeitschr. anal. Chem. I, 189.

des Schwefelwasserstoffs zur Arsensäure genau untersucht. Seine Versuche bestätigen zunächst, dafs der Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoff in der salzsauren Lösung eines arsens. Salzes erzeugt wird, ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel ist, welch' letzterer durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden kann. Beim Versetzen einer verdünnten wässerigen Lösung von Fünffach-Schwefelarsen-Schwefelnatrium (1) mit verdünnter Salzsäure wurde dagegen ein hellgelber Niederschlag erhalten, der sich bei der Untersuchung als Fünffach-Schwefelarsen erwies.

Antimon. Gore (2) hatte früher mitgetheilt, dafs bei der Einwirkung eines schwachen electrischen Stromes auf eine salzs. Lösung von Chlorantimon sich an dem als negatives Polende dienenden Kupferblech allmälig Antimon in Form einer silberglänzenden Platte abscheide, welchem die Eigenschaft zukomme, beim Schlage oder Reiben mit einem harten Körper zu explodiren unter Bildung von weifsem Dampf, zuweilen unter Lichtentwickelung und fast stets unter deutlicher Wärmeentwickelung. Gore (3) hat jetzt zwei andere Arten von, auf electrolytischem Wege abgeschiedenem Antimon erhalten, welche die Eigenschaft besitzen Wärme zu entwickeln, die eine durch Zersetzung des Antimonbromids, die andere durch Zersetzung des Jodids. Das spec. Gew. des aus ersterem erhaltenen Antimons ist = 5,44, des aus letzterem erhaltenen = 5,25, des aus dem Chlorid abgeschiedenen =

(1) Nach Fresenius (Zeitschr. anal. Chem. I, 192) erhält man dieses Salz leicht und schön, indem man eine 10 Th. Natron enthaltende Menge Natronlauge mit Schwefelwasserstoff ganz sättigt, eine gleiche Quantität Natronlauge zufügt und darin 26 Th. Dreifach-Schwefelarsen und 7 Th. Schwefel unter Erwärmen auflöst. Man dampft nöthigenfalls ein, bis einige auf ein Uhrglas gebrachte Tropfen krystallisiren, filtrirt, läfst langsam erkalten und wascht alsdann die erhaltenen blafsgelben Krystalle mit etwas Wasser ab. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 382. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XII, 185.

5,8. Das letztere entwickelt am meisten, das aus dem Jodid erhaltene am wenigsten Wärme. Das aus dem Chlorid abgeschiedene Antimon entwickelt alle seine Wärme durch Berührung mit einem heifsen Draht bei 15°; das aus dem Bromid erhaltene giebt bei 138°, das aus dem Jodid abgeschiedene bei 171° seine Wärme ab. Letzteres nimmt, dem Sonnenlicht ausgesetzt, eine röthlichbraune Farbe an. Sämmtliche Antimonarten enthalten noch 6,3 bis 22,2 pC. salzartiger Materie eingeschlossen, von welcher Gore annimmt, dafs sie mit dem Antimon in Verbindung sei.

Tellur. Nach H. Sainte-Claire Deville (1) entspricht die Dampfdichte des Tellurs bei 1440° 1 Volum Dampf.

Wismuth. Rieckher (2) hat versucht, nach dem im vorigen Berichte S. 267 angegebenen Verfahren arsenfreies Wismuth darzustellen. Gröblich zerstofsenes Wismuth wurde mit 5 pC. Zink unter einer Schichte Kohlenpulver zusammengeschmolzen und die zerkleinerte Legirung alsdann wiederholt mit Salzsäure ausgezogen. Der Rückstand enthielt Spuren von Zink, war aber absolut arsenfrei.

Wismuthverbindungen. E. Ruge (3) hat Beiträge zur Kenntnifs der Wismuthverbindungen und zwar vorzugsweise der salpeters. Salze des Wismuths geliefert. Er hat zunächst das neutrale salpeters. Wismuthoxyd untersucht und dabei die von Gladstone (4) und von Heintz (5) gegebene Formel $BiO_3, 3NO_5 + 10HO$ bestätigt. Wird das krystallisirte Salz so lange auf 78° erhitzt, bis sich das Gewicht desselben nicht mehr vermindert, so erhält man nach Graham (6) ein Salz, dessen Formel wir nach den jetzigen Atomgewichten durch $BiO_3, NO_5 + HO$ wiedergeben können. Ruge erhitzte das Salz im Luftbade allmälig auf 78° und

(1) Compt. rend. LIV, 682. — (2) N. Jahrb. Pharm. XVIII, 276. — (3) Vierteljahrsschr. d. naturf. Gesellsch. in Zürich, VII. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 432. — (5) Ebendaselbst. — (6) Ann. Ch. Pharm. XXIX, 16.

Wismuthverbindungen. erhielt es so lange auf dieser Temperatur, bis die Gewichtsabnahme des Salzes für 12 Stunden nur wenige Milligramme betrug. Die Analyse des rückständigen Salzes ergab dafür die Formel BiO_3, $2NO_5 + HO = BiO_3$, $NO_5 + HO$, NO_5. Beim weiteren Erhitzen dieses Salzes bei 78° bis zum völlig constanten Gewicht blieb Graham's Salz BiO_3, $NO_5 + HO$ zurück. Als das krystallisirte salpeters. Wismuthoxyd etwa 3 Monate lang trockener, reiner Luft ausgesetzt wurde, blieb ebenfalls das Salz BiO_3, $NO_5 + HO$, NO_5 zurück. — Beim Zerreiben von 5 Grm. des neutralen Salzes mit 25 Grm. Wasser blieb nach dem Abgiefsen der sauren Mutterlauge das Salz BiO_3, $NO_5 + 2HO$ zurück (1), welches auch entstand, wenn man zu einer gesättigten Lösung von Wismuth in Salpetersäure tropfenweise Wasser zusetzte, bis ein bleibender, zur Analyse hinreichender Niederschlag gebildet war. Von dem basisch-salpeters. Wismuthoxyd löst sich bei 90 bis 93° etwa 1 Theil in 135 Theilen Wasser. Dies Verhältnifs ist indessen nur ein annäherndes, da der Rückstand nicht die ursprüngliche Zusammensetzung behält; er verliert Salpetersäure, während sich der Oxydgehalt entsprechend vergröfsert. Aus der heifs filtrirten wässerigen Lösung schieden sich während des Erkaltens zarte Blättchen von $6BiO_3$, $5NO_5 + 9HO$ ab. Die Zusammensetzung dieses Salzes wechselt, je nach der gröfseren oder geringeren Menge Wasser, welche man zu seiner Darstellung anwendet, auch wird es basischer, wenn es mit reinem kaltem Wasser gewaschen wird. Ruge glaubt daher, dafs diesem Salze keine bestimmte Formel zukomme, sondern dafs es als ein Gemenge des Salzes BiO_3, $NO_5 + 2HO$ mit dem Salz $2BiO_3$, $NO_5 + HO$ angesehen werden müsse, welches letztere entsteht, wenn die vorhergehenden Salze mit kaltem Wasser oder solchem von 90° so lange behandelt werden,

(1) Vgl. Becker, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 432 ff.

bis sich der Wismuthgehalt nicht mehr vergröfsert. Das Salz $2BiO_3, NO_5 + HO$ ist somit das Endproduct der Zersetzung des neutralen Salzes mit Wasser. Nach Ruge existiren demnach nur vier Verbindungen von Wismuthoxyd mit Salpetersäure : $BiO_3, 3NO_5 + 10HO$; $BiO_3, 2NO_5 + HO$; $BiO_3, NO_5 + HO$ und $2HO$, und $2BiO_3, NO_5 + HO$; das Magisterium Bismuthi der Apotheken besteht im Wesentlichen aus der Verbindung $BiO_3, NO_5 + 2HO$ und wechselnden Mengen des Salzes $2BiO_3, NO_5 + HO$ und enthält von dem letzten um so mehr, je mehr Waschwasser angewendet wurde. Dem krystallinischen salpeters. Salz, welches sich beim Erwärmen übersättigter Wismuthlösungen freiwillig ausscheidet, kommt die Formel $BiO_3, NO_5 + 2HO$ zu. — Ein gutes Magisterium erhält man nach Ruge, wenn man 100 Th. neutrales Wismuthsalz nach und nach mit der 24fachen Menge Wasser zersetzt und dann allmälig tropfenweise eine Lösung von 20 Th. wasserfreiem oder 54 Th. krystallisirtem kohlens. Natron zusetzt, um die während der Zersetzung frei werdende, und der Fällung des Magisteriums hindernd entgegentretende Salpetersäure zu binden. Nach 24 Stunden wird alsdann der in perlglänzenden Schuppen krystallisirte Niederschlag gesammelt und mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen.

Wismuthverbindungen.

Beim Fällen einer Chlorwismuthlösung durch Wasser, oder einer Lösung von salpeters. Wismuthoxyd durch Chlornatrium entsteht, wie bekannt, ein basisches Chlorid, welches nach den verschiedenen Untersuchern stets auf 1 Aeq. Chlorwismuth 2 Aeq. Wismuthoxyd enthält. Stimmen in dieser Hinsicht alle Angaben überein, so findet dagegen dasselbe nicht Statt bezüglich des Wassergehaltes der Verbindung. Nach Phillips (1) soll dieselbe 3 Aeq. Wasser enthalten, während Heintz (2) nur 1

(1) Berzelius' Jahresber. XI, 187. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., II, 837.

Wismuthverbindungen.

Aeq. fand, und Arppe (1) giebt an, dafs das bei 125° getrocknete Salz wasserfrei sei. Nach Ruge, welcher zu seinen Versuchen Chlorwismuth anwandte, das durch Auflösen des Metalls in Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure dargestellt worden war, und die durch Wasser entstehende Fällung so lange auswusch, bis das abfliefsende Wasser säurefrei war, kommt dem lufttrockenen, dem bei 100°, wie dem bei 125° getrockneten Salz die von Heintz gegebene Formel $Bi_2Cl_3 + 2BiO_3 + HO$ zu. Wird das Salz über 300° erhitzt, so tritt plötzlich ein Glühphänomen ein, die ganze Masse färbt sich vorübergehend schwach grau und es geht ein leichter weifser Rauch weg. Der beim Erkalten wieder weifs werdende Rückstand ist die wasserfreie Verbindung $BiCl_3 + 2BiO_3$. Das von Arppe beschriebene Salz $BiCl_3 + 6BiO_3$, welches sich beim starken Glühen des basischen Chlorwismuths bilden soll, kann jedenfalls nur durch eine sehr starke und sehr lange andauernde Glühhitze erhalten werden und es bleibt alsdann zweifelhaft, ob eine wirkliche Verbindung oder nur ein Gemenge von basischem Chlorwismuth und Wismuthoxyd erhalten wird. — Ruge hat das zweifach-*schwefels. Wismuthoxyd* dargestellt, indem Er eine Lösung von Wismuth in Salpetersäure mit Schwefelsäure fällte und das in feinen Nadeln krystallisirende Salz durch wiederholtes Pressen zwischen Papier von der anhängenden Mutterlauge befreite. Die Analyse bestätigte die von Heintz (2) aufgestellte Formel $BiO_3, 2SO_3 + 3HO$. Wird dieses Salz anhaltend mit kochendem Wasser behandelt, so entsteht nicht, wie Ruge vermuthete, eine basischere Verbindung, sondern das Salz $BiO, SO_3 + HO$.

H. Reinsch (3) hat bestätigt, dafs aus einer sauren Lösung von salpeters. Wismuthoxyd durch metallisches

(1) Ann. Ch. Pharm. LVI, 240. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., II, 834. — (3) N. Jahrb. Pharm. XVII, 327.

Eisen oder Zink Anfangs ein schwarzes Pulver, dann aber basisch-salpeters. Wismuthoxyd gefällt wird. Bringt man eine Kupferspirale in die Lösung, so tritt die gleiche Ausscheidung erst dann ein, wenn man das aus der Flüssigkeit ragende Ende derselben zum Glühen erhitzt (1). Wismuthverbindungen.

C. Bödeker (2) hat über die Darstellung der *Wismuthsäure* Mittheilungen gemacht. Er hat gezeigt, daſs wenn man eine Lösung von salpeters. Wismuthoxyd mit einer concentrirten Lösung von Cyankalium im Ueberschuſs versetzt, sich ein dunkelbraunes Pulver absetzt, welches nach der, in Gemeinschaft mit O. Deichmann vorgenommenen Untersuchung sich als $BiO_5 + 2HO$ erwies. Beim Trocknen des braunen Pulvers bei 150° und nachherigem Glühen im Glasrohre blieb reines BiO_3 zurück. Die Anwesenheit von cyans. Kali im Cyankalium ist bei dieser Bildung von BiO_5 von keinem Einflusse.

Nicklès (3) hat Mittheilungen über Brom- und Jodverbindungen des Wismuths, Antimons und Arsens gemacht. *Bromarsen*, $AsBr_3$, wird erhalten, wenn man in ein Gemisch von 1 Th. Brom und 2 Th. Schwefelkohlenstoff pulverförmiges Arsen einträgt; wenn alsdann nach dem Umschütteln die Flüssigkeit farblos geworden, fügt man wieder Brom hinzu, darauf wieder Arsen und so fort bis die Flüssigkeit gesättigt ist, d. h. bis sie sich bei Gegenwart von Arsen nicht mehr entfärbt, worauf man filtrirt und krystallisiren läſst. Das Bromarsen krystallisirt in zerflieſslichen, farblosen Prismen von stark arsenikalischem Geruch; es ist unzersetzt flüchtig und sublimirt krystallinisch. Durch Wasser wird es zersetzt unter Abscheidung von arseniger Säure. Mit unterschwefligs. Natron in Be-

(1) Vgl. übrigens die früheren Mittheilungen über diese Erscheinungen in L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., II, 829. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 61; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 480; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVIII, 72; Chem. Centr. 1862, 784; Rép. chim. pure IV, 413. — (3) J. pharm. [3] XLI, 142.

Wismuthverbindungen.

rührung bildet sich zuerst Arsenoxybromür, worauf es sich bald mit Schwefelarsen bedeckt. Mit den alkalischen Bromüren verbindet sich das Bromarsen zu krystallisirbaren, wenig beständigen Verbindungen. Das *Bromantimon* wird in derselben Weise wie das Bromarsen erhalten. Die ziemlich zerfliefslichen Krystalle gehören dem rhombischen System an und zeigen die Flächen $\infty P \,.\, \infty\bar{P}\infty \,.\, \bar{P}\infty$ mit den Neigungen $\infty P : \infty P = 69^0$, $\infty P : \bar{P}\infty = 131^0$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ an der Hauptaxe $= 80^0$. Sämmtliche Krystallisationen sind von einer violetten Substanz begleitet, welche Nicklès für eine Verbindung des Bromantimons mit einem Kohlenwasserstoff hält; Er hat aufserdem nachgewiesen, dafs die Bromüre des Arsens und Antimons sich leicht mit Kohlenwasserstoffen, wie Terpentinöl, Citronöl unter Bildung roth oder violett gefärbter Substanzen vereinigen. Das *Bromwismuth*, $BiBr_3$, konnte nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden. Die drei vorstehend genannten Bromüre bilden mit Aether Verbindungen, welche im vorigen Jahresberichte S. 593 f. beschrieben worden sind. — Die Darstellung des *Jodarsens*, AsJ_3, ist schon früher (1) von Nicklès beschrieben worden. Es verbindet sich nicht mit Aether; mit den alkalischen Jodüren tritt es zu wenig beständigen Verbindungen zusammen, welche in kleinen, schwarzen, hexagonalen Blättchen krystallisiren und stets einen Ueberschufs von Jod enthalten. Die Krystalle gehören dem hexagonalen System an; sie bilden gewöhnlich sechsseitige Tafeln, an welchen drei abwechselnde Seiten gröfser sind als die andern; an den Seiten sind sie zugeschärft und die zuschärfenden Seitenflächen sind unter sich abwechselnd unter 120^0 (in den längeren Seiten) und unter 148^0 (in den kürzeren) geneigt. — In gleicher Weise wie das Jodarsen wird das demselben isomorphe *Jodantimon*, SbJ_3, erhalten (2). Es bildet glänzend rothe Kry-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 190. — (2) Ebendaselbst.

stalle, welche sich leicht in den alkalischen Jodüren, Bromüren und selbst Chlorüren lösen, damit Verbindungen bildend. In Alkohol und in Aether löst es sich nicht auf, beim Erhitzen damit im verschlossenen Rohre auf 100° bleibt es ebenfalls unverändert. Durch Wasser wird es zersetzt unter Bildung eines Oxyjodürs; caustische oder kohlens. Alkalien verwandeln es in Antimonoxyd und Jodalkali. — Bezüglich des mit den vorstehenden Jodüren isomorphen *Jodwismuths*, BiJ_3, dessen Darstellung Nicklès ebenfalls schon früher (1) beschrieben, hat Derselbe Nichts wesentlich Neues hinzugefügt.

Cadmium und Legirungen desselben.

Nach B. Wood (2) liegt der Schmelzpunkt des Cadmiums bei 315 bis 316°; bei einer etwas höheren Temperatur verflüchtigt es sich unter Bildung orangegelber, widerlich schmeckender Dämpfe. Von den Legirungen des Cadmiums sind die mit Gold, Platin, Kupfer und, in gewissen Verhältnissen, mit Quecksilber spröde, während die Legirungen mit Blei, Zinn, und, in gewissen Verhältnissen, mit Silber und mit Quecksilber sehr dehnbar sind. Eine Legirung von 2 Th. Silber und 1 Th. Cadmium ist vollkommen hämmerbar, sehr hart und sehr zähe; gleiche Theile Silber und Cadmium bilden eine ebenfalls hämmerbare, aber weniger zähe Legirung, während eine solche von 2 Th. Cadmium mit 1 Th. Silber spröde ist. Gleiche Theile Cadmium und Quecksilber bilden ein sehr plastisches, cohärentes und sehr hämmerbares Amalgam; mit 2 Th. Quecksilber und 1 Th. Cadmium ist das Amalgam fast eben so hämmerbar, aber weniger cohärent.

Zinnverbindungen.

G. Tschermak (3) hat Untersuchungen über einige Zinnverbindungen mitgetheilt. Zinnsäurehydrat, wie es durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn entsteht, ist

(1) Jahresber. f. 1860, 175. — (2) Chem. News VI, 135; Dingl. pol. J. CLXVII, 287. — (3) Wien. Acad. Ber. XLIV, 2. Abth, 733; J. pr. Chem. LXXXVI, 384; Chem. Centr. 1862, 305; Rép. chim. pure V, 256.

Zinn. selbst nach monatelanger Berührung mit Wasser vollkommen amorph und liefert nach dem Trocknen an der Luft und Glühen eine Wassermenge, die dem Verhältnifs SnH_2O_4 entspricht. Nach längerer Zeit trocknet dasselbe zu einer durchscheinenden Masse von flachmuscheligem Bruch aus, $SnHO_4$. Als bei einem Versuch das nicht völlig ausgewaschene Hydrat längere Zeit in Berührung mit Wasser stehen blieb, zeigte sich eine continuirliche Ausscheidung sehr kleiner, vierseitiger, metallglänzender Prismen von Zinn. Fügt man zu dem wässerigen, breiartigen Hydrat eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür, so färbt sich das Gemenge schmutziggrün und nach dem Schütteln mit Wasser bilden sich zwei Schichten, deren obere blau, deren untere gelb ist. Die blaue Verbindung konnte nicht rein erhalten werden; durch Salpetersäure wird sie eben so leicht wie die gelbe in Zinnsäurehydrat umgewandelt. Die gelbe Verbindung kann für sich allein erhalten werden bei Anwendung von sehr verdünnter Zinnchlorürlösung; sie entsteht übrigens auch neben der blauen Verbindung in geringer Menge, wenn Zinnstücke mit concentrirter Salpetersäure übergossen werden. Sie ist bereits von Frémy (1) und von Schiff (2) beschrieben worden; Tschermak glaubt, dafs bei ihrer Bildung ein Theil des Zinnchlorürs zerlegt werde, während ein anderer Theil mit einer geringen Menge des Hydrats sich zu einer in Wasser löslichen Substanz vereinige. Die Zusammensetzung der gelben Verbindung entspricht der Formel $Sn_7O_{13} + 9\,HO$; an der Luft geglüht, verwandelt sie sich allmälig in weifses Zinnoxyd SnO_2. Sie löst sich, wie Frémy schon gezeigt, in Kalilauge auf, welche Lösung beim Eindampfen metallisches Zinn ausscheidet und mit Chlorwasserstoffsäure, nach Tschermak indessen erst nach längerer Zeit, Zinnchlorür liefert. Wird die gelbe

(1) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., III, 67. — (2) Jahresber. f. 1861, 276.

Substanz bei Abschlufs der Luft geglüht, so liefert sie ein dunkelbraunes Pulver Sn_8O_{15}, welches sich auch bildet, wenn man Zinnoxyd in einer Kohlensäure- oder Ammoniakatmosphäre glüht. Trägt man das breiartige Zinnoxydhydrat in eine erhitzte salzsäurehaltige, concentrirte Zinnchlorürlösung, so löst es sich auf und bei niederer Temperatur erstarrt die bräunlich-gelbe Flüssigkeit zu einem Aggregate von gelblichen, lebhaft perlglänzenden Blättchen, deren Zusammensetzung durch die Formel $Sn_8Cl_7O_8 + 10\,HO$ ausgedrückt wird. Dieselben lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Eindampfen. Nach längerem Aufbewahren ist das Salz ganz zersetzt und löst sich alsdann in Wasser unter Abscheidung von Zinnsäurehydrat. Tschermak versuchte auch ein Kalkstannat in dem Verhältnifs $CaSnO_3$ durch Zusammenschmelzen von Zinnoxyd mit Kalk darzustellen und erhielt dabei unmefsbare, feine, rosenrothe Nadeln. Versuche, durch Einwirkung von Zinnchlorürlösung auf Kieselsäurehydrat den vorhergehend beschriebenen Verbindungen ähnliche zu erhalten, lieferten negative Resultate.

Zinn.

J. Personne (1) hat Untersuchungen über die Verbindungen des Zinns mit Jod veröffentlicht. Erwärmt man gleiche Aequivalente Jod und Zinn in zugeschmolzenen Röhren, so findet bei 50° eine von Lichtentwickelung begleitete Vereinigung derselben statt; die geschmolzene Masse besteht aus Zinn und Jodzinn SnJ_2. Digerirt man eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit einem Ueberschufs von Zinn, so findet die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur statt, und man erhält ebenfalls nur SnJ_2, wie grofs auch der Ueberschufs von Zinn gewesen sein mag. Das Jodzinn, SnJ_2, krystallisirt in orangerothen

(1) Compt. rend. LIV, 216; J. pr. Chem. LXXXVIII, 76; Chem. Centr. 1862, 785; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 174; Rép. chim. pure IV, 129.

Zinn. Octaëdern; es schmilzt bei 146°, erstarrt bei 142° und siedet bei 295°. Es löst sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Aether und in absolutem Alkohol und scheint mit den drei letzteren Verbindungen einzugehen. Es vereinigt sich weder mit Zinnoxyd noch mit den alkalischen Jodüren, aber mit Ammoniak bildet es drei Verbindungen, 2 (SnJ_2) 3 NH_3; SnJ_2, 2 NH_3 und SnJ_2, 3 NH_3, welche flüchtig und durch Wasser zersetzbar sind. Man erhält sie leicht durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf die Lösung von SnJ_2 in Schwefelkohlenstoff oder Aether. Die erste Verbindung ist gelb, die beiden anderen sind farblos. — *Einfach-Jodzinn*, SnJ, kann nur erhalten werden durch Behandlung von pulverförmigem Zinn mit Jodwasserstoff, oder durch Wechselzersetzung dieser Säure mit Zinnchlorür (1). Es bildet rothgelbe Nadeln, welche, über Schwefelsäure getrocknet, noch hartnäckig Wasser zurückhalten. Sie destilliren bei der Temperatur des schmelzenden Glases und liefern dabei eine lebhaft rothe, krystallinische Masse. Durch Wasser wird das Einfach-Jodzinn zum Theil in Zinnoxydul und Jodwasserstoffsäure zersetzt; in wässerigen Lösungen der alkalischen Chlorüre und Jodüre, wie in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst es sich, dagegen ist es kaum in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Benzin löslich. Das Jodür vereinigt sich mit dem Zinnoxyd in mehreren Verhältnissen; man erhält solche Verbindungen durch Einwirkung von Wasser auf Zinnjodür oder dessen Doppelverbindungen. Die Formeln jener sind : 3 SnJ, SnO; 3 SnJ, 2 SnO; SnJ, SnO; SnJ, 2 SnO. Diese Verbindungen sind pulverförmig, orangegelb und werden durch Wasser zersetzt. Die Doppeljodüre, welche Zinnjodür mit Jodkalium und Jodammonium bildet, sind wasserhaltig und haben die Formeln 2 SnJ, KJ, 3 HO und 2 SnJ, NH_4J, 3 HO. Diese Verbindungen wurden, außer nach dem von Boullay (2)

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., III, 78; auch Jahresber. f. 1853, 369. — (2) Ann. ch. phys. [2] XXXIV, 372.

angegebenen Verfahren, welches darin besteht, dafs man eine Lösung von Zinnchlorür in eine concentrirte Jodkaliumlösung bringt, auch durch Digestion von Zinn mit Jod in einer concentrirten Lösung von Chlorkalium oder Chlorammonium dargestellt. — Das Zweifach-Bromzinn erhält man leicht in derselben Weise wie die Jodverbindung.

Blei. Um krystallisirtes Blei zu erhalten, empfiehlt F. Stolba (1), das flüssige Metall auf die Fläche eines schlechten Wärmeleiters auszugiefsen und alsdann durch Neigung derselben den flüssigen Antheil von dem erstarrten abfliefsen zu lassen. Zu dem Ende giefst man in kleine, mit blauem Umschlagpapier ausgekleidete Pappkästchen so viel eben geschmolzenes (nicht überhitztes) Blei so ein, dafs ein Theil des Bodens frei und die gebildete Oxydschicht zurückbleibt. Sobald das Blei an der Peripherie zu erstarren beginnt, giefst man den noch flüssigen Antheil von den gebildeten Krystallen ab. Verfährt man dabei in der Weise, dafs man den flüssigen Theil durch abwechselndes Neigen nach zwei verschiedenen Richtungen der Art rasch abgiefst, dafs in der Krystallmasse hohle Zwischenräume entstehen, so erhält man mit den Spitzen oder Kanten zusammenhängende, vollkommen ausgebildete Octaëder. Läfst man den flüssigen Antheil langsam nach einer Richtung abfliefsen, so erhält man zahlreiche Krystallsterne.

Läfst man den electrischen Strom durch eine Auflösung von salpeters. Bleioxyd gehen, so nehmen nach Wöhler (2) die am negativen Pol abgeschiedenen Krystallblätter von Blei nach einigen Stunden, unter fortdauernder Wirkung des Stromes, zuweilen die Farbe des blanken metallischen Kupfers an, welche Veränderung sich

(1) Dingl. pol. J. CLXIV, 371; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 444. — (2) Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 135; Dingl. pol. J. CLXVII, 154; J. pr. Chem. LXXXVII, 479; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 540; Rép. chim. pure V, 96; J. pharm. [3] XLII, 588; Chem. Centr. 1863, 464.

Blei. dann auch mehr oder weniger weit (niemals aber vollständig) auf den übrigen Bleibaum ausdehnt. Die kupferfarbenen Blätter, möglichst von den gewöhnlichen Bleiblättern getrennt, mit Wasser und Alkohol gewaschen, behielten an der Luft rothe Farbe und Glanz und wurden von verdünnter Salzsäure und Salpetersäure eben so wenig wie von Alkalien angegriffen. In der Wärme lösen sich die Blättchen in Salpetersäure, indem selbst die letzten Blättchen noch kupferroth bleiben. Sie bilden mit Wasser befeuchtet an der Luft rasch Bleioxydhydrat, ohne selbst nach Monaten ganz zu verschwinden. In luftfreiem Wasserstoffgas schmelzen sie erst über 200° zu Kügelchen von gewöhnlichem Blei, mit Eisenchlorid übergossen, werden sie bleigrau. Ob dies kupferrothe Blei eine Allotropie des Bleies, oder vielleicht eine Wasserstoffverbindung desselben sei, ist unentschieden. Die kupferfarbene Substanz bildet, wie es scheint, nur einen dünnen Ueberzug, welcher der Einwirkung der Salpetersäure und des Wassers bei Luftzutritt länger widersteht, als das Blei, welches er bedeckt. Die Annahme, die Farbe könne von einer sehr dünnen Lage eines farbigen, durchsichtigen Körpers herrühren, durch den die glänzenden Bleiflächen durchscheinen und dadurch das kupferrothe Ansehen bekommen, ist unstatthaft, weil selbst die dünnsten rothen Häutchen unter dem Mikroscop völlig undurchsichtig erscheinen. Bleihyperoxyd kann der Ueberzug nicht sein, da er sich am negativen Pole abscheidet. — Es ist Wöhler nicht gelungen, das rothe Blei willkürlich zu erzeugen; bald trat die Erscheinung ein, bald blieb sie aus, mochten neutrale oder saure, heiſse oder kalte Lösungen der verschiedensten Bleisalze der Einwirkung von Strömen der verschiedensten Stärke und Dauer ausgesetzt werden.

Schwefels. Bleioxyd. Ueber die Löslichkeit von schwefels. Bleioxyd in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure sind von G. F. Rod-

well (1) Mittheilungen gemacht worden. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur 1 Th. schwefels. Bleioxyd in :

Chlorwasserstoffsäure	Spec. Gew.	pC. Chlorwasserstoffsäure	Salpetersäure.	Spec. Gew.	pC. Salpetersäure
681,89	1,0519	10,602	303,10	1,079	11,55
281,73	1,0800	16,310	173,75	1,123	17,50
105,65	1,1070	22,010	127,48	1,250	34,00
47,30	1,1359	27,525	10282,78	1,420	60,00
35,03	1,1570	31,602.			

Beim Verdünnen der salzs. Lösungen schieden alle, mit Ausnahme der ersteren, Nadeln von Chlorblei ab; beim Abdampfen schieden sich rhombische oder sechsseitige Tafeln aus, die sich nach dem Lösen in wenig heifsem Wasser wieder als Nadeln absetzten. Die salpeters. Läsungen geben nach dem Abdampfen Octaëder von salpeters. Bleioxyd; wird schwefels. Bleioxyd mit Salpetersäure digerirt, welche 60 pC. NO_5 enthält, so ist dasselbe nach 3 bis 4 Tagen fast vollständig in Octaëder von salpeters. Bleioxyd umgewandelt.

Kiesels. Bleioxyd (Bleiflufs).

Als L. Elsner (2) behufs der Darstellung von Bleiflufs eine Mischung aus reiner Mennige und geschlämmtem reinem Quarzsand, in mehreren hessischen Schmelztiegeln vertheilt, zusammengeschmolzen hatte, fand Er nach dem Erkalten die Färbung der geschmolzenen Massen in verschiedenen Schmelzgefäfsen verschieden. In einigen hatte die geschmolzene Bleiverbindung die den Bleiflüssen überhaupt gewöhnliche wachsgelbe Färbung, dagegen besafs in anderen Gefäfsen der Inhalt täuschend die rothbraune Farbe des Carneols und in anderen wieder die pechschwarze Färbung des Obsidians. In einigen Gefäfsen konnten an der geschmolzenen Masse alle drei Färbungen zugleich wahrgenommen werden, die obere Schicht war wachsgelb, die folgende carneolbraun und

(1) Chem. Soc. J. XV, 59; Zeitschr. anal. Chem. I, 488; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 31; Chem. Centr. 1862, 784; J. pr. Chem. LXXXIX, 191. — (2) Pogg. Ann. CXV, 508; Dingl. pol. J. CLXV, 34.

die untere pechschwarz. Der chemischen Analyse zufolge bestanden alle Flüsse, einerlei wie sie gefärbt waren, aus 0,65 Grm. Bleioxyd und 0,35 Grm. Kieselerde; dagegen hatte die wachsgelbe Varietät das spec. Gew. 4,7304 bei 18°, die rothe Varietät 4,6841 und die schwarze 4,6709. Die genannten Farbenverschiedenheiten beruhen demnach, wie Elsner annimmt, nur auf einem veränderten Molecularzustand der einzelnen Varietäten der kiesels. Bleiverbindung, welcher entweder als Folge einer nicht ganz gleichen Erhitzung, oder wahrscheinlicher einer ungleichmäfsigen Abkühlung der einzelnen Schmelzgefäfse anzusehen ist. Für die Anwendung als Flufsmittel für Farbenkörper bei der Emailmalerei können übrigens solche abnorm gefärbte geschmolzene Massen ganz in derselben Weise verwendet werden, wie die normal-wachsgelben Varietäten derselben Bleiverbindung.

Thallium und Verbindungen desselben.

Ueber das Thallium, dessen Entdeckung durch Crookes wir im vorigen Bericht S. 44 und 130 mittheilten, hat derselbe eine Fortsetzung (1) seiner Untersuchungen geliefert. Andererseits hat A. Lamy (2), welcher unabhängig von Crookes die grüne Linie des Thalliums in dem Spectrum des Schlammes der Bleikammern von

(1) R. Soc. Proc. XII, 150 (19. Juli 1862); Chem. News VI, 1 (5. Juli 1862); Sill. Am. J. [2] XXXIV, 275, 409; Pharm. J. Trans. [2] IV, 63; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 203; J. pr. Chem. LXXXVIII, 167; Chem. Centr. 1862, 808; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 60; Rép. chim. pure IV, 404. — (2) Compt. rend. LIV, 1255 (23. Juni 1862); Instit. 1862, 206; J. pharm. [3] XLII, 81; N. Arch. ph. nat. XIV, 400; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 215; Pogg. Ann. CXVI, 495; J. pr. Chem. LXXXVI, 250; Dingl. pol. J. CLXV, 284; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 428; Chem. Centr. 1862, 635; Chem. News VI, 29; Phil. Mag. [4] XXIV, 185; Rép. chim. pure IV, 291; ferner Compt. rend. LV, 836; Instit. 1862, 406; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 81; J. pr. Chem. LXXXVIII, 172; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 125; Rép. chim. pure V, 81; ferner vgl. die Schrift : De l'existence d'un nouveau métal, le Thallium, par M. A. Lamy. Lille 1862; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVIII, 392; Ann. ch. phys. [3] LXVII, 385; Chem. Centr. 1863, 385; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 363.

Loos entdeckte, ebenfalls Untersuchungen über das neue Element, für welches Er den von Crookes vorgeschlagenen Namen adoptirt, veröffentlicht (1). Wir fassen in Thallium und Verbindungen desselben.

(1) Zwischen Crookes und Lamy hat sich ein Streit wegen der Priorität der Entdeckung des Thalliums erhoben, zu dessen Beurtheilung wir das Folgende erwähnen. Crookes hatte im März und im Mai 1861 die im vorigen Jahresberichte S. 44 u. 130 mitgetheilten Untersuchungen veröffentlicht (vgl. Chem. News III, 193; N. Arch. ph. nat. XI, 160; Rép. chim. pure III, 211; ferner Chem. News III, 303; Rép. chim. pure III, 289). Am 16. Mai 1862 zeigte Lamy der Société impériale des sciences, de l'Agriculture et des Arts, de Lille an, daſs es Ihm gelungen sei, das Thallium zu isoliren; Er zeigte eine Probe von etwa 1,5 Grm. Thallium vor, erklärte dasselbe für ein wahres Metall und theilte dessen hauptsächlichsten Eigenschaften mit. Auch bemerkte Er, das von Crookes erhaltene Thallium sei eine Verbindung desselben mit Schwefel gewesen. In seiner Schrift „De l'existence d'un nouveau métal, le Thallium", S. 8 erklärt Lamy auſserdem, Er habe im April 1862, ohne von Crookes Mittheilungen Kenntniſs zu haben, dieselbe grüne Linie im Spectrum des Schlammes der Bleikammern zu Loos entdeckt. Als Lamy erfuhr, Crookes habe auf der Londoner Industrieausstellung Thallium ausgestellt, reiste Er dahin und zeigte dort unter Anderen Hofmann und Balard wie auch Crookes einen etwa 12 Grm. schweren Barren Thallium vor und sprach sich über dessen Eigenschaften, Darstellung u. s. w. aus. Von dem Thallium, welches Crookes ausgestellt hatte, behauptete Lamy (Ann. ch. phys. [3] LXVII, 386; J. pr. Chem. LXXXVIII, 362), es sei kein Thallium gewesen und man habe zu jener Zeit noch nicht die metallartige Natur des Thalliums erkannt gehabt. Am 19. Juni 1862 theilte Crookes (R. Soc. Proc. XII, 150) weitere Untersuchungen über das Thallium mit, sprach sich über die metallische Natur desselben, seine hauptsächlichsten Eigenschaften, wie über seine Verbindungen aus. Auch erklärte Er, daſs das neue Element im reinen, metallischen Zustand schon im Januar von Ihm dargestellt und mehreren Freunden gezeigt worden sei (vgl. Chem. News V, 349 u. 350). Am 23. Juni 1862 erschien die erste Mittheilung von Lamy in den Compt. rend. LIV, 1255. Nachdem in einem am 15. December 1862 von Dumas über Lamy's Untersuchung an die französ. Academie erstatteten Bericht (Compt. rend. LV, 866; Instit. 1862, 416; N. Arch. ph. nat. XVI, 77; Sill. Am. J. [2] XXXV, 273; Ann. chim. phys. LXVII, 418) Lamy die Entdeckung der metallischen Natur des Thalliums zugeschrieben worden war, erklärte Crookes (Chem. News VII, 18. Januar 1863; daselbst VII, 172), daſs Er schon am 1. Mai 1862 sowohl Thallium selbst als auch verschiedene Verbindungen desselben ausgestellt und in einer beigegebenen Erläuterung das

Thallium und Verbindungen desselben.

dem Folgenden die Resultate dieser Untersuchungen zusammen, indem wir mit (Cr.) Crookes, mit (L.) Lamy bezeichnen. Das Thallium ist in vielen kupferhaltigen Kiesen und dem daraus erhaltenen Rohschwefel enthalten (Cr.); es findet sich in dem Schwefelkies von Theux, Namur, Phillippeville, Alais, in gewissen spanischen Kiesen, in solchen von Nantes und von Bolivia. Da das Thallium beim Verbrennen der Kiese mit der schwefligen Säure in diese übergeführt wird, so findet man es angehäuft im Schlamme der Bleikammern, deren Röstöfen mit den genannten Kiesen beschickt werden (L.). — Zur Darstellung des Metalls aus Schwefel oder Kiesen werden dieselben feingepulvert und möglichst vollständig in starker Salzsäure unter zeitweisem Zusatz von Salpetersäure gelöst; nach dem Verdünnen mit Wasser und Filtriren dampft man die Lösung zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Schwefelsäure ein, wobei der Rückstand indessen nicht einmal teigig werden darf. Man fügt etwas Wasser zu, erwärmt, filtrirt, verdünnt stark, fügt kohlens. Natron bis zur deutlich alkalischen Reaction und dann einen Ueberschufs von Cyankaliumlösung (welche frei von Schwefelkalium sein mufs) hinzu. Es wird nun einige Zeit lang mäfsig erhitzt, filtrirt und alsdann durch Schwefelwasserstoffgas das Thallium gefällt. Den Niederschlag befreit man durch warme verdünnte Schwefelsäure von etwa anwesendem Schwefelcadmium, dann zieht man mit kochender, mäfsig verdünnter Salpetersäure aus, wobei etwa vorhandenes Schwefelquecksilber zurückbleibt. Die salpeters. Lösung wird nun zur Trockene eingedampft, der Rückstand in heifser verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus dieser das Thallium mittelst metallischen Zinks oder des electrischen Stromes abgeschieden. Durch Schmelzen im Wasser-

Thallium für ein „metallisches Element" erklärt habe. Da Er die Flüchtigkeit des reducirten Metalls erkannt, so habe Er nicht gewagt, das schwarze Pulver, welches Er ausgestellt, zusammenzuschmelzen (vgl. auch Chem. News VII, 146, 172; Sill. Am. J. [2] XXXV, 277).

stoffstrom erhält man das Metall in cohärenter Form (Cr.). Lamy bedient sich zur Darstellung des Metalls des sauren, das Thallium als Sulfat enthaltenden Schlammes der Schwefelsäurekammern. Der gewaschene Schlamm wird mit Bleiglätte oder Kalk neutralisirt, dann mit siedendem Wasser ausgewaschen und die concentrirten Flüssigkeiten nach dem Erkalten und Klären mit Salzsäure versetzt, welche den gröfsten Theil des Thalliums als Chlorür niederschlägt. Dieses wird mit salzsäurehaltendem Wasser gewaschen, getrocknet und in der Wärme durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, wobei man so stark erhitzen mufs, dafs zuletzt reichliche Entwickelung von Schwefelsäuredämpfen eintritt. Das geschmolzene saure Sulfat wird in der 25fachen Menge Wasser gelöst, ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, welcher nur Blei, Quecksilber oder Silber fällt, und alsdann das Filtrat zur Krystallisation eingedunstet. Das erhaltene reine schwefels. Salz kann zur Darstellung der meisten Verbindungen des neuen Metalls dienen. Das Metall selbst läfst sich durch Electrolyse, durch Fällung mit Zink, oder durch Reduction mit Kohle oder Wasserstoff erhalten. Im ersten Falle genügen einige Bunsen'sche Elemente zur Zersetzung des Carbonats, des Sulfats, des Nitrats sowie des Chlorides. Die Zersetzung durch Zink geht sehr leicht von Statten. Man taucht in die Lösung des schwefels. oder salpeters. Salzes Stückchen von reinem Zink, worauf sich das Thallium in lose anhaftenden krystallinischen Krusten abscheidet, die man wiederholt mit angesäuertem und reinem Wasser wascht, dann zwischen Fliefspapier abprefst und endlich in einem Tiegel mit Cyankalium oder in einer Röhre im Wasserstoffstrome schmilzt. Auch das geschmolzene Chlorür wird durch Zink reducirt, ebenso wirken Kalium und Natrium bei höherer Temperatur, allein das so erhaltene Thallium hält Alkalimetall zurück. Kohle reducirt das Carbonat und die Oxyde, Wasserstoff nur die Oxyde. — Das Thal-

Thallium und Verbindungen desselben.

Thallium und Verbindungen desselben. lium nähert sich bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften dem Blei (L. Cr.). Es ist weifs, mit einem Stich in's Bläulichgraue (L.); sehr weich, läfst sich mit dem Nagel ritzen und mit dem Messer schneiden; ist sehr hämmerbar aber wenig zähe (L. Cr.). Auf dem frischen Schnitte ist es lebhaft glänzend (L. Cr.); es erscheint gelb, wenn es gegen einen harten Körper gerieben wird (L.). Es färbt leicht auf Papier ab (L. Cr.) und hinterläfst Züge mit gelbem Reflex (L.). An der Luft verliert es seinen Glanz durch oberflächliche Oxydation ziemlich rasch (L. Cr.); in einem offenen Gefäfs auf 100° erhitzt wird es schnell braun, erhält aber durch Eintauchen in Wasser seinen Glanz sofort wieder und behält denselben unter Wasser wegen der Löslichkeit seines Oxydes auch bei (L.). Das spec. Gew. des Thalliums ist = 11,862 (L.); etwa = 12 (Cr.); seine spec. Wärme = 0,0325 (L.) (1). Das Metall schmilzt unter der Rothglühhitze (Cr.); bei 290° (L.) und verflüchtigt sich in der Rothglühhitze (Cr. L.). Es zeigt grofse Neigung zum Krystallisiren, beim Biegen schreit es wie Zinn. Das Thallium sowohl wie seine Verbindungen sind diamagnetisch; es ist ein schlechter Leiter der Wärme und Electricität (L.). Das Thallium und seine Verbindungen färben die nicht leuchtende Gasflamme intensiv grün. Bezüglich der genaueren Angaben über die einfache, höchst characteristische, äufserst glänzende, scharf bestimmte und intensiv grüne Linie, welche das Thallium im Spectralapparate zeigt, verweisen wir auf die citirten Abhandlungen der beiden Autoren. — Das Thallium zersetzt das Wasser beim Sieden nicht, aber leicht, selbst in der Kälte, unter Mitwirkung einer Säure. In Sauerstoffgas brennt das Metall über 300° mit lebhaftem Glanze. Von

(1) Regnault hat die spec. Wärme zu 0,0335 bestimmt (Compt. rend. LV, 887; Instit. 1862, 418; Ann. chim. phys. [3] LXVII, 427; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 82; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 94; Rép. chim. pure V, 81).

Chlorgas wird es über 300° sehr rasch angegriffen, das geschmolzene Metall wird, wenn hinreichend Chlor vorhanden, glühend und verwandelt sich in eine gelbliche Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer blaſsgelben Masse erstarrt. Jod, Brom, Phosphor und Schwefel geben mit dem Thallium den entsprechenden Bleiverbindungen ähnliche Verbindungen; Selen giebt damit eine sehr schmelzbare Verbindung von grauschwarzer Farbe. Mit Metallen giebt das Thallium Legirungen, besonders mit Zink, Blei, Antimon, Zinn, Kupfer, Silber und Platin (L.). Das Thallium löst sich in Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure (Cr. L.); Salzsäure greift es selbst in der Siedhitze nur schwierig an (L.). — Die wässerigen Lösungen der Thalliumsalze werden von den Alkalien, deren kohlens. Salzen, sowie von Kaliumeisen-Cyanür und -Cyanid nicht gefällt. Chlorwasserstoffsäure fällt weiſses, wenig lösliches Chlorür, Jodkalium, Chlorplatin und chroms. Kali erzeugen Niederschläge. Schwefelwasserstoff wirkt nach Lamy auf die sauren Lösungen nicht ein, nach Crookes findet eine theilweise Ausscheidung eines röthlichbraunen Pulvers statt, welches eine Verbindung von Chlorthallium mit Schwefelthallium zu sein scheint; aus den neutralen Lösungen fällt ein Theil des Thalliums als an der Luft veränderliches schwarzgraues Sulfurat (L.); in alkalischen Lösungen wirkt der Schwefelwasserstoff wie Schwefelammonium, er fällt schwarzes, im Ueberschuſs von Schwefelammonium unlösliches Sulfurat (Cr. L.). Zink fällt das Thallium aus seinen Lösungen (L. Cr.); Zinn und Eisen fällen es unter gleichen Umständen nicht (L.). — Nach Crookes bildet das Thallium zwei, wahrscheinlich selbst drei Oxyde, das *Thalliumoxyd*, die *Thalliumsäure* und wahrscheinlich das *Suboxyd*, welches die ersten Portionen der bei Einwirkung von Zink auf Thalliumlösung sich bildenden Abscheidung ausmacht. Dampft man die salpeters. Lösung des Thalliums im Wasserbade nicht völlig zur Trockene ein, so wird beim Versetzen der sich beim Abkühlen bildenden zerflieſslichen Krystalle mit Wasser

Thallium und Verbindungen desselben.

Thallium und Verbindungen desselben.

ein basisch-salpeters. Salz abgeschieden, die überstehende saure Lösung enthält salpeters. Thallium. Dampft man die Flüssigkeit ganz zur Trockene ein und erhält den Rückstand einige Zeit bei 100°, so entweicht die Salpetersäure und es bleibt Thalliumsäure zurück. Dieselbe kann aus wässeriger Lösung in luftbeständigen, sauer reagirenden Krystallen erhalten werden. Durch Auflösen der Säure in Alkali oder durch Schmelzen des Thalliums oder seines Oxydes mit einem Gemenge von kohlens.- und schwefels. Alkali erhält man die löslichen thalliums. Alkalien. Auch nach Lamy bildet das Thallium mindestens zwei Oxyde, von welchen das *Thalliumoxyd* (*Protoxyde de Thallium*), TlO, das wichtigste ist. Man erhält dasselbe durch Zersetzung des schwefels. Salzes mit Baryt. Es ist gelb oder schwarz, je nachdem es wasserhaltig ist oder nicht. Es löst sich in Wasser, welches dadurch alkalisch und ätzend wird, und zieht Kohlensäure aus der Luft an. Die farblose Lösung liefert, im Vacuum verdunstet, lange Bündel gelblicher, prismatischer Nadeln, welche in dem Maſse, wie die Verdampfung fortschreitet, sich schwärzen. Bei 300° schmilzt das Oxyd zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem gelben, fest am Glas oder Porcellan haftenden Ueberzug erstarrt. Das Oxyd greift nämlich Glas und Porcellan an und nimmt Kieselsäure daraus auf, weſshalb es nicht lange in solchen Gefäſsen erhitzt werden darf. — Wird absoluter Alkohol mit dem trockenen Oxyd erhitzt und die erhaltene Lösung im Wasserbade abgedampft, so bleibt *Thalliumalkoholat* als eine schwere, ölartige, stark lichtbrechende, ätzende Flüssigkeit zurück, welche noch nicht bei 100° siedet und deren Dichte = 3,5 ist. Die Verbindung löst sich wenig in kaltem Alkohol; mit Wasser zersetzt sie sich. Sie kann auch in groſsen Mengen erhalten werden, wenn man einen Strom von Sauerstoff oder trockener, kohlensäurefreier Luft in einen Ballon leitet, welcher heiſsen absoluten Alkohol und Thalliumblättchen enthält. — Setzt man zu

einer Thalliumchloridlösung ein Alkali, so setzt sich *braunes Thalliumhyperoxyd* (*Peroxyde brun de Thallium*), TlO_3, ab, während bei hinreichender Verdünnung der Flüssigkeit Thalliumchlorür in Lösung bleibt; $2\,Tl_2Cl_3 + 3(KO, HO) = TlO_3, HO + 3\,TlCl + 3\,KCl + 2\,HO$. Dies Hyperoxyd ist unlöslich und ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; bei 100° enthält es 1 Aeq. HO, welches es in hoher Temperatur ohne Farbenveränderung entläfst. Mit Schwefelsäure, Salzsäure und mit Salpetersäure erhitzt es sich und bildet hygroscopische Salze. Das schwefels. Salz giebt über 400° unter Schmelzung Sauerstoff und Schwefelsäure ab und hinterläfst saures schwefels. Thalliumoxyd, das bei Rothglühhitze in neutrales Salz übergeht. Die dem braunen Hyperoxyd entsprechende Chlorverbindung, das Perchlorid $TlCl_3$, ist ebenfalls weifs, krystallinisch, schmilzt sehr leicht und zersetzt sich unter Chlorentwickelung. Ein dem vorher beschriebenen Oxyd isomeres *schwarzes Thalliumhyperoxyd* erhält man bei der directen Verbrennung von Thallium in Sauerstoffgas. Das schwarze Hyperoxyd wird durch concentrirte Schwefelsäure in der Kälte nur sehr schwer angegriffen, in der Wärme bildet sich aber eine Verbindung, welche sich beim starken Erhitzen wie die des braunen Hyperoxyds unter Sauerstoffentwickelung zersetzt. Lamy bemerkt bezüglich der von Crookes angenommenen Sauerstoffverbindungen, dafs das Suboxyd sich nicht unter den von Crookes angegebenen Umständen bilde, dafs dessen Oxyd nicht die characteristischen Eigenschaften des von Ihm erhaltenen wahren Oxyds besitze und dafs es Ihm nicht gelungen sei, die Thalliumsäure nach dem von Crookes angegebenen Verfahren zu erhalten. — Bezüglich *der Chlorverbindungen* des Thalliums theilen wir zunächst Lamy's Beobachtungen mit. Das *Chlorthallium* (*Protochlorure*), TlCl, ist die beständigste Chlorverbindung. Es ist weifs, im gefällten wie geschmolzenen Zustande dem Chlorsilber ähnlich, löslich in Wasser, aus welchem es krystallisirt erhalten werden kann, weniger löslich in

Thallium und Verbindungen desselben.

Thallium und Verbindungen desselben.

salzsäurehaltendem als in reinem Wasser, unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Ammoniak. Am Lichte ist es unveränderlich; sein spec. Gew. = 7,02. Durch Auflösen von Thallium in Königswasser, Abdampfen, Schmelzen bis zum Aufhören der Chlorentwickelung und Krystallisiren des Productes aus Wasser erhält man das *Chlorthallium*, Tl_2Cl_3, als gelbe sechsseitige Lamellen, welche sich in siedendem Wasser zu 4 bis 5 pC. lösen, wobei etwas braunes Oxyd ausgeschieden wird in Folge einer geringen Zersetzung, welche durch Zusatz von etwas Salzsäure oder Salpetersäure verhindert wird. Es schmilzt zwischen 400 und 500° und erstarrt zu einer gelbbraunen Masse von 5,9 spec. Gew. Das Chlorid kann auch durch directe Einwirkung von Chlor auf Thallium erhalten werden. Erhitzt man vorsichtig Thallium oder Thalliumchlorür im Chlorstrom, so erhält man gelbe oder weiſse Verbindungen, die mehr als $1^1/_2$ Aeq. Chlor auf 1 Aeq. Thallium enthalten; erhält man die entstandenen Producte gut flüssig, so beträgt die Absorption nahezu 2 Aeq. Das *Thalliumperchlorür*, $TlCl_2$, welches so entsteht, ist blaſsgelb, wenig hygroscopisch und viel leichter schmelzbar als das Chlorid. Wird bei der genannten Einwirkung nur so stark erhitzt, daſs das Chlorür eben schmilzt, so wird mehr Chlor absorbirt, es bildet sich eine bernsteingelbe Flüssigkeit, die beim Erstarren weiſs und krystallinisch wird. Diese Verbindung, wahrscheinlich das schon oben erwähnte *Perchlorid*, $TlCl_3$, ist sehr hygroscopisch und leicht schmelzbar, in Berührung mit Wasser wird es gelb und zersetzt sich dann theilweise, wenn das Wasser nicht angesäuert worden ist. Crookes erhielt bei dem Ueberleiten von trockenem Chlorgas über gefälltes Thallium bei mäſsiger Hitze ein flüchtiges Chlorid, welches sich in dem kälteren Theile der Röhre als blaſsgelbes krystallinisches Pulver absetzte. Es löst sich in Wasser nur theilweise unter Hinterlassung eines weiſsen Rückstandes; auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der trüben Flüssigkeit klärt sich dieselbe

Thallium und Verbindungen desselben.

und liefert alsdann beim Abdampfen weifse Krystalle. Dampft man die salpeters. Lösung von Thallium oder Schwefelthallium mit überschüssiger Salzsäure zum Syrup ein und versetzt mit Wasser, so scheidet sich weifses, in Wasser fast unlösliches, in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht lösliches Chlorthallium ab. *Jodthallium* wird nach Crookes bei vorsichtigem Zusatz von Jodkalium zu einer Thalliumlösung als gelblich-rothes Pulver gefällt, welches sich leicht in einem Ueberschufs von Jodkalium löst. Nach Lamy ist es in Wasser, selbst unter Zusatz eines alkalischen Jodürs, sehr wenig löslich, kann aber dennoch im krystallinischen Zustand erhalten werden. Das *Bromür* ähnelt der entsprechenden Bleiverbindung. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkalische Thalliumlösung, oder beim Zusatz von Schwefelammonium zu einer solchen fällt *Schwefelthallium* in Form eines nach Crookes tief braunen, nach Lamy schwarzen Niederschlages, der, wie beide Forscher beobachteten, grofse Neigung hat, sich am Boden des Gefäfses zu Klumpen zu vereinigen, und in einem Ueberschufs von Schwefelammonium sich nicht löst. Nach Crookes löst sich das Schwefelthallium auch nicht in Ammoniak und in Cyankalium, nur schwierig in Salzsäure oder Schwefelsäure, aber leicht in Salpetersäure; beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich. Lamy hat gezeigt, dafs sich das Schwefelthallium an der Luft zersetzt, indem es sich theilweise in schwefels. Salz verwandelt, welches auch entsteht, wenn man das Schwefelthallium bei 100° zu trocknen versucht; in einer Glasröhre erhitzt, schmilzt es schwierig und erstarrt krystallinisch; sein spec. Gew. ist = 8. Das *Cyanthallium* erhält man beim Zusammenbringen von Cyankalium mit einem Thalliumsalze (L. Cr.) als weifses oder hellbraunes Pulver (Cr.); als krystallinischen Niederschlag (L.), welcher sich im Ueberschufs des Fällungsmittels löst (Cr.). Das *Ferrocyanthallium* ist nach Crookes weifs und unlöslich in Wasser; nach Lamy werden die wässerigen Lö-

Thallium und Verbindungen desselben. sungen der Thalliumsalze durch Ferrocyankalium nicht gefällt.

Das *kohlens. Thalliumoxyd* scheidet sich bei Zusatz eines kohlens. Alkali's zu der sauren Lösung des Chlorids aus; es ist mäfsig löslich in einem Ueberschufs von kohlens. Ammoniak, leicht löslich in Cyankalium (Cr.). Lamy stellt das Salz durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des Oxyduls, Eindampfen und Krystallisiren dar. Es bildet dasselbe lange, prismatische, abgeplattete, schwach graugelbe Nadeln; aus einem Gemenge von Alkohol und Wasser krystallisirt, erhält man es in weifsen, irisirenden Lamellen Lamy legt ihm die Formel TlO, CO_2 bei; bei 100° enthält es kein Wasser. Es schmilzt leicht, wobei es, wenn nicht vorsichtig erhitzt wurde, sich theilweise zersetzt. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol; in Wasser bei 18° zu 5,23 pC., bei 62° zu 12,85 pC. und bei 100,8° zu 22,4 pC. löslich. Sein spec. Gew. ist = 7,06. *Schwefels. Thalliumoxyd* TlO, SO_3 (L.) erhält man durch Abdampfen einer salzs. oder salpeters. Lösung des Thalliums mit Schwefelsäure (Cr.), oder durch Lösen des Thalliums in Schwefelsäure in der Hitze. Es bildet schief rhombischen Prismen ähnliche Krystalle, ist wasserfrei, ohne Zersetzung schmelzbar, zu einer glasartigen Masse erstarrend, welche ein spec. Gew. von 6,77 hat (L.). Es ist löslich in Wasser (Cr. L.), aber etwas weniger als das kohlens. Salz (L.). Das schwefels. Salz bildet mit schwefels. Thonerde einen, in regulären Octaëdern krystallisirenden Alaun (L.). Das *phosphors. Salz* bildet nach Crookes einen weifsen flockigen Niederschlag, welcher in Mineralsäuren löslich, aber nur wenig löslich in Essigsäure ist; nach Lamy ist das phosphors. Thalliumoxyd löslich in Wasser und krystallisirt aus verdünnter Lösung. Das *salpeters. Salz*, TlO, NO_5, krystallisirt in prismatischen, mattweifsen Nadeln, schmilzt zu einer glasigen Masse von 5,8 spec. Gew. und ist unlöslich in Alkohol. Bei 18° löst es sich zu 9,75 pC., bei 58° zu

43,7 pC. und bei 107° zu 55,0 pC. in Wasser (L.). Das *chroms. Salz* ist ein blafsgelber Niederschlag, löslich in Säuren, durch Neutralisation mit Ammoniak wieder fällbar. Thallium und Verbindungen desselben.

Das Aequivalentgewicht des Thalliums ist von Lamy durch Zersetzung des schwefels. Salzes mit salpeters. Baryt und des Chlorürs mit salpeters. Silberoxyd bestimmt worden. Dabei wurden Zahlen erhalten, welche zwischen 203,5 und 204,7 schwankten, und deren Mittel = 204,2 war. Crookes hat nach zwei Ermittelungen des Schwefels im Schwefelthallium, welche indessen keine gut übereinstimmenden Resultate ergaben, lediglich die Vermuthung ausgesprochen, dafs das Atomgewicht des Thalliums gröfser als 100 zu sein scheine.

F. Kuhlmann d. j. (1) hat einige Verbindungen des Thalliums mit organischen Säuren dargestellt, deren Krystallformen von de la Provostaye (2) bestimmt worden sind. Bei Darstellung der meisten dieser Salze wurde von dem kohlens. Salz ausgegangen, welches man leicht und sehr rein erhält, wenn man eine nicht sehr concentrirte Lösung des schwefels. Salzes vollständig mit Barytwasser zersetzt, durch die Flüssigkeit Kohlensäure streichen läfst, durch Kochen und Filtriren den gefällten kohlens. Baryt entfernt und die Flüssigkeit alsdann langsam verdampft, wobei man das kohlens. Salz in sehr langen Blättern krystallisirt erhält. De la Provostaye fand an diesen Blättern die Enden immer abgebrochen, von den vier in Richtung der Längserstreckung liegenden Flächen die zwei breiteren glatter als die zwei andern, die Neigung zwischen beiderlei Flächen etwa 128 bis 130°. — Die organischen

(1) Compt. rend. LV, 607; Instit. 1862, 343; Ann. chim. phys. [3] LXVII, 341; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 75; J. pr. Chem. LXXXVIII, 175; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 690; Chem. Centr. 1863, 70; Rép. chim. pure IV, 408. — (2) Compt. rend. LV, 610; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 79; J. pr. Chem. LXXXVIII, 178; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 698.

Thallium und Verbindungen desselben.

Salze des Thalliums sind denen des Kali's und Natrons sehr ähnlich, meist farblos und sehr löslich in Wasser und leicht krystallisirbar. Die Krystalle sind gewöhnlich wasserfrei und wenig löslich in Alkohol und in Aether. Einige Salze, wie das oxals. und weins., geben beim Glühen einen Rückstand von Oxyd und metallischem Thallium (1). Die Salze wurden alle bei 100° getrocknet und für das Atomgewicht des Thalliums die von Lamy angegebene Zahl 204 angenommen (2). Das *neutrale oxals. Salz*, $C_4Tl_2O_8$, ist ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether; es krystallisirt in kleinen, fast rechtwinkelig-vierseitigen Blättern. Das *saure Salz* C_4HTlO_8 krystallisirt in glimmerartigen Blättern, welche in der Wärme verwittern. Das *neutrale weins. Salz* ist wenig löslich in Wasser und Alkohol. Die gewöhnlich zwillingsartig verwachsenen Krystalle scheinen rhombisch und ihre Form von der des neutralen weins. Kali's und der des neutralen weins. Ammoniaks verschieden zu sein; de la Provostaye giebt die ungefähren Messungen $\infty P : \infty P = 120^0$, $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 120^0$, $\infty \breve{P} \infty : \bar{P} \infty = 131^0$, $\infty P : \breve{P} \infty = 110^0$. Die Krystalle sind wasserfrei, veränderlich an der Luft, verkohlen bei 170° und geben in höherer Temperatur gelbes Oxyd und wenig reducirtes Metall. Das *zweifach-weins. Salz*, $C_8H_5TlO_{12}$, wird aus einer Lösung des vorigen Salzes durch überschüssige Weinsäure krystallinisch gefällt. Die schwierig zu messenden Krystalle sind kleine flache Prismen; de la Provostaye giebt als ungefähre Neigungen $\infty \breve{P} \infty : \infty P = 123^0$, $\bar{P} \infty : \breve{P} \infty = 108$ bis 110^0, $\infty \breve{P} \infty : \bar{P} \infty = 125$ bis 126^0 und macht auf die Uebereinstimmung dieser Win-

(1) Gelegentlich der Analyse der beschriebenen Salze hat Kuhlmann auch das unlösliche *Chlorplatinthallium*, $PtCl_2$, $TlCl$, erhalten. Es bildet einen blafs-orangefarbenen Niederschlag, welcher beim Glühen Chlor entwickelt, das etwas Thallium mit sich fortreifst, und man erhält eine metallische, krystallinisch aussehende Masse, welche eine Legirung von Thallium und Platin zu sein scheint. — (2) Vgl. S. 187.

kel mit den an den sauren weins. Salzen von Kali und von Ammoniak gemessenen aufmerksam. Dieses Salz ist weniger löslich als das neutrale Salz. Erwärmt man eine Lösung der Verbindung mit Antimonoxyd, so erhält man eine Art von Thallium-Brechweinstein, welcher in, in der Wärme verwitternden Nadeln krystallisirt, die sich ziemlich leicht lösen. Das leicht lösliche *traubens. Salz* bildet kleine, dicht verwachsene Krystalle, an welchen de la Provostaye einige Winkel (namentlich $\infty P : \infty P = 100^0$) denen der Krystalle des neutralen traubens. Ammoniaks nahe entsprechend fand. Das *äpfels. Salz* ist sehr zerfliefslich und schmilzt unter 100^0; das *citrons. Salz*, $C_{12}H_5Tl_3O_{14}$, ist zerfliefslich, krystallisirt in seidenartigen Büscheln (seidenartigen Warzen nach de la Provostaye) und ist etwas löslich in Alkohol; das *ameisens. Salz* C_2HTlO_4, ist sehr leicht löslich in Wasser und schmilzt unter 100^0 ohne Zersetzung. Das zerfliefsliche *essigs. Salz* bildet nach de la Provostaye warzige Massen; beim Krystallisiren aus heifsem Alkohol erhielt es Kuhlmann in seideartigen Nadeln. Das *valerians. Salz* ist dem essigs. sehr ähnlich; das nicht flüchtige *benzoës. Salz* krystallisirt in perlglänzenden Blättchen; das *harns. Salz* ist durch seine beträchtliche Unlöslichkeit characterisirt; das *pikrins. Salz* krystallisirt in, dem pikrins. Kali ähnlichen seideartigen Blättern. Beim allmäligen Zusatz einer concentrirten Lösung von Cyankalium zu einer gesättigten Lösung von kohlens. Thalliumoxyd scheidet sich das *Cyanthallium* als ein krystallinischer Niederschlag ab. Dasselbe kann auch durch Sättigen von Thalliumoxyd mit Cyanwasserstoffsäure erhalten werden; es ist in Wasser und in Alkohol löslich. Versetzt man eine gesättigte Lösung des kohlens. Salzes mit einer concentrirten Lösung von Ferrocyankalium, so erhält man kleine Krystalle von *Ferrocyanthallium*, welche sich im Ueberschufs von Ferrocyankalium lösen. Das *Schwefelcyanthallium*, $CyTlS_2$, erhält man, wenn man die Lösung des kohlens. Salzes mit Schwefelcyankalium versetzt, in kleinen glän-

Thallium und Verbindungen desselben.

zenden Blättchen, welche prismatisch zu sein scheinen. Das *cyans. Salz*, C_2NTlO_2, erhält man in kleinen glänzenden Blättchen, indem man eine Lösung von essigs. Thalliumoxyd zu einer alkoholischen Lösung von cyans. Kali setzt. Das Salz ist löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol.

Eisen. Breguet (1) hat in einer zerbröckelten Eisenstange, welche sich an einem Eisenschmelzofen befand, einen würfelförmigen Eisenkrystall gefunden, dessen Seiten 5 Mm. lang waren.

Ueber die Gröfse und den Wirkungswerth des Eisenatoms hat Erlenmeyer (2) Betrachtungen mitgetheilt, bezüglich welcher wir auf die citirte Abhandlung verweisen.

Roheisen. Rammelsberg (3) hat Spiegeleisen auf seinen Gehalt an Stickstoff geprüft. Mehrere Pfunde des Eisens wurden in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, aus der Lösung der gröfste Theil des schwefels. Eisenoxyduls auskrystallisirt und alsdann die Mutterlauge mit Kalkhydrat destillirt, wobei etwas Ammoniak, indessen nur so viel, dafs der daraus berechnete Stickstoff $^1/_{50000}$ des Eisens betrug, erhalten wurde. In dem, bei der Auflösung gebliebenen kohligen Rückstand konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden; auch Titan war in demselben nicht enthalten. Der kohlige Rückstand, welcher beim Auflösen von Roheisen mit Hülfe eines electrischen Stromes nach Weyl's Methode erhalten wurde, ergab ebenfalls keinen Gehalt an Stickstoff. Läfst man aber solche Rückstände einige Tage an der Luft liegen, so entwickeln sie beim Behandeln mit Kalilauge Ammoniak, welches sie offenbar aus der Luft absorbiren. Auch zerkleinertes Spiegeleisen, welches nach dem Abspülen mit Wasser beim Erhitzen mit Kalilauge

(1) Chem. News VI, 261. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 129. — (3) Berl. Acad. Ber. 1862, 692; J. pr. Chem. LXXXVIII, 277; Chem. Centr. 1863, 218; Dingl. pol. J. CLXVIII, 127; Instit. 1863, 118; Rép. chim. appliquée V, 298.

kein Ammoniak lieferte, ergab nach mehrtägigem Liegen an der Luft eine merkliche Menge von Ammoniak (1).

Auf eine Abhandlung von C. v. Mayrhöfer (2) über die Umwandlung des Schmiedeeisens durch Vibration im kalten Zustande aus einer sehnigen Textur in eine grobkörnig-krystallinische und die damit verbundene Festigkeitsverminderung können wir hier nur verweisen.

Eisenoxyd u. Verbindungen desselben.

Ueber das magnetische Eisenoxyd sind von F. Malaguti (3) Mittheilungen gemacht worden. Delesse hatte schon früher angegeben, dafs der Magnet reinstes Eisenoxyd anziehen könne, und dafs diese Eigenschaft um so ausgeprägter sei, je mehr das Oxyd eine krystallinische Textur zeige. Auch hat Pelouze, wie Malaguti mittheilt, beobachtet, dafs reines Eisen, durch Rösten vollständig in Oxyd verwandelt, nicht die Eigenschaft verliert, von dem Magnet angezogen zu werden. Nach den Beobachtungen von Malaguti giebt es gewisse amorphe Hydrate und Salze des Eisens, welche beim schwachen Glühen ein sehr magnetisches Eisenoxyd liefern, während andere Salze ein Oxyd ergeben, welches von dem Magnet nicht angezogen wird. Wenn man kohlens. Eisenoxydul oder das Eisenoxydulsalz einer organischen Säure an freier Luft bis zur vollkommenen Entfernung der Säure erhitzt, so erhält man jedesmal ein magnetisches Oxyd. Dasselbe wird erhalten, wenn man das Gemenge von Eisenoxydhydrat und Ammoniak, welches man beim Fällen eines Oxydulsalzes durch Ammoniak und Aussetzen des Niederschlags an die Luft gewinnt, leicht röstet; oder wenn man gewöhnlichen Rost, welcher durch einen starken Magnet zuerst gereinigt

(1) Vgl. die Beobachtungen von Chevallier, Austin, Berzelius in L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., I, 840. — (2) Dingl. pol. J. CLXIII, 445. — (3) Compt. rend. LV, 350; Instit. 1862, 277; J. pharm. [2] XLII, 331; N. Arch. ph. nat. XV, 375; Rép. chim. pure IV, 410; ferner Compt. rend. LV, 634, 714; vgl. auch Robbins, Compt. rend. LVI, 386 u. Malaguti, LVI, 467.

Eisenoxyd u. Verbindungen desselben.

wurde, erhitzt. Diese Oxyde enthalten keine Spur von Oxydul; aufserdem behalten sie auch nach dem Verpuffen mit chlors. Kali ihren Magnetismus, welchen sie nur durch länger andauerndes starkes Erhitzen, sowie durch Auflösen in Säuren verlieren. Auch beim Verpuffen von Eisenoxyduloxyd mit chlors. Kali entsteht ein magnetisches Oxyd. Nicht-magnetische Oxde erhält man stets beim Fällen eines Eisenoxydsalzes durch Alkali, oder durch Oxydation einer Verbindung von Eisenoxydul mit Mineralsäuren.

In der folgenden Beschreibung mehrerer von Favilli dargestellten Eisenoxydulsalze, welche S. de Luca (1) mitgetheilt hat, finden sich einige den Beobachtungen Malaguti's widersprechende Angaben. *Eisenjodür* ist im reinen und trockenen Zustande weifs und feinpulverig, bei auch nur sehr geringem Wassergehalt grünlich und krystallinisch. Beim Erwärmen entwickelt das Jodür Joddämpfe (das wasserhaltende zuerst Wasserdämpfe), und hinterläfst einen Rückstand, welcher von dem Magnet angezogen wird. An der Luft zerfliefst das Salz mit der Zeit. Das *kohlens. Eisenoxydul* ist weifs, an feuchter Luft wird es roth und verwandelt sich allmälig in Oxydhydrat. In diesem Zustande wird es, so lange noch etwas Oxydul darin enthalten ist, vom Magnet angezogen, welche Eigenschaft beim Glühen nach und nach verschwindet; das reine Oxydulsalz wird vom Magnet nicht angezogen. Wird es bei Abschlufs der Luft geglüht, so entwickelt es Kohlenoxydgas und hinterläfst einen oxydhaltenden Glührückstand, welcher vom Magnet angezogen wird. Beim längeren Glühen unter Zutritt der Luft verliert der Rückstand allmälig seine magnetische Eigenschaft, und ist endlich alles Oxydul in Oxyd übergegangen, so ist die Masse gegen

(1) Compt. rend. LV, 615; Chem. Centr. 1863, 71; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 696; J. pr. Chem. LXXXIX, 253; Chem. Centr. 1863, 71.

den Magnet ganz unempfindlich. — *Citrons. Eisenoxydul* ist, frisch bereitet, weiß, färbt sich aber am Licht. Beim gelinden Glühen an der Luft liefert es einen magnetischen Rückstand; beim längeren Erhitzen bleibt reines Eisenoxyd, welches vom Magnet nicht angezogen wird. — Malaguti (1) hat citrons. Eisenoxydul, welches Er von de Luca erhalten hatte, längere Zeit an der Luft erhitzt, darauf mit chlors. Kali verpufft, gewaschen und getrocknet. Das bleibende Oxyd zeigte sich magnetisch und ganz frei von Oxydul. Eisenoxyd u. Verbindungen desselben.

J. L. Phipson (2) hat beobachtet, daß, wenn man einfach-gewässertes schwefels. Eisenoxydul in einer, auf der einen Seite geschlossenen, auf der anderen Seite mit einem engen Röhrchen versehenen Glasröhre erhitzt, das letzte At. Wasser unter Hervorbringung eines summenden Tons entweicht.

Eine bei mäßiger Wärme concentrirte und alsdann in die Kälte gebrachte Auflösung von salpeters. Eisenoxyd lieferte Scheurer-Kestner (3) eine, nach dem Befreien von der Mutterlauge farblose Krystallmasse, welche die Zusammensetzung $\overset{VI}{Fe}, 6\,NO_4, O_{12} + 2\,H_2O_2$ ergab (1 At. Eisen ($\overset{VI}{Fe}$) = 112; vgl. Jahresber. f. 1861, 308). Die Mutterlauge ergab nach einiger Zeit farblose Krystalle, welche die Zusammensetzung des von Wildenstein (4) analysirten Salzes zeigten: $\overset{VI}{Fe}, 6\,NO_4, O_{12} + 12\,H_2O_2$. Das Salz mit 18 Mol. Wasser bildet sich am leichtesten, die beiden beschriebenen entstehen nur dann, wenn die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft wird. — Scheurer-Kestner hat auch das dialytische Verhalten des salpeters. Eisenoxyds untersucht. Bei Anwendung des neutralen

(1) Compt. rend. LV, 684, 714. — (2) Chem. News V, 116. — (3) Compt. rend. LIV, 614; Bull. soc. chim. 1862, 36; Ann. ch. phys. [2] LXV, 110; im Ausz. Rép. chim. appliquée IV, 161; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 285. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 306.

Salzes fand sich nach 3 Tagen im Inneren des Dialysators ein basisches Salz, während ein Gemisch von Salpetersäure und neutralem Salz die Membran durchdrungen hatte.

Schwefelverbindungen des Eisens.

Rammelsberg (1) hat eine Untersuchung über die Schwefelungsstufen des Eisens und über das Schwefeleisen der Meteoriten veröffentlicht. Wird reines Eisen, aus Eisenoxyd durch Wasserstoff reducirt, mit einem Ueberschufs von Schwefel zusammengeschmolzen, so erhält man, wenn die Temperatur nicht zum Glühen steigt, Eisenbisulfuret; erhitzt man bis zum Weichwerden des Glases, so bildet sich Eisensesquisulfuret (2), und läfst man endlich die Masse in starker Glühhitze (im Windofen) zum Schmelzen kommen, so erhielt Rammelsberg Eisensulfuret, d. h. ein Schwefeleisen, welches weder mit Säuren noch in Wasserstoff freien Schwefel liefert. Das gewöhnliche käufliche Schwefeleisen ist Eisensulfuret, gemengt mit etwas Eisen. Setzt man ein Gemenge aus reinem Eisenoxyd mit einem grofsen Ueberschufs von Schwefel der starken Hitze eines Windofens einige Stunden aus, so erhält man eine gesinterte Masse von der Farbe des Magnetkieses, die jedoch kaum magnetisch ist und aus Eisensulfuret, gemengt mit einigen Procenten Eisenoxyd, besteht. Selbst durch wiederholtes Glühen der gepulverten Masse mit Schwefel wird das Präparat nicht ganz sauerstofffrei. Nach den Angaben von Berzelius (3) bildet sich beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über Eisenoxyd bei Temperaturen bis 100° Eisensesquisulfuret, bei Temperaturen über 100°, aber unterhalb der Glühhitze, Eisenbisulfuret. Nach Rammelsberg bildet sich bei Einwirkung der beiden Körper bei Temperaturen nahe unterhalb der Glühhitze ein Oxysulfuret $Fe_2O_3, 3Fe_2S_3$, welches sich beim Glühen in Wasserstoff in ein Gemenge von 1 At. Eisen und 3 At. Eisen-

(1) Berl. acad. Ber. 1862, 681; J. pr. Chem. LXXXVIII, 266; Chem. Centr. 1863, 211; Rép. chim. pure V, 328. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., III, 211. — (3) Daselbst, 212.

sulfuret verwandelt. Aus Eisenoxyd und Schwefel erhält man, wie schon erwähnt, in gelinder Hitze ebenfalls sauerstoffhaltige Producte, bezüglich deren Rammelsberg indessen noch nicht entscheiden mag, ob sie Gemenge sind. — Beim starken Glühen von Schwefelkies (von Freiberg) im verschlossenen Tiegel oder in Porcellangefäſsen in einem Strom von Kohlensäure erhielt Rammelsberg ein blaugraues magnetisches Pulver, dessen spec. Gew. = 4,494 war und dessen Zusammensetzung der des Magnetkieses entsprach (1). Was dies letztere Mineral betrifft, so giebt Rammelsberg demselben auf Grund der vorliegenden, indessen nicht sehr genau übereinstimmenden Analysen (2) die Formel $Fe_8S_9 = 6 FeS, Fe_2S_3$, als dem Mittel der Analysen am nächsten kommend. — Die Frage, ob in dem Meteoreisen Eisensulfuret enthalten sei (Magnetkies ist von G. Rose darin nachgewiesen worden), ist nur schwer zu entscheiden wegen des Gehaltes des Schwefeleisens der Meteoriten an Nickel (3), welches sowohl als Sulfuret, wie auch in Verbindung mit dem Eisen vorhanden sein kann. Schwefeleisen, welches aus dem Meteoreisen von Sevier-County, Tennessee stammte, gab beim Erhitzen im Wasserstoffstrom 1,2 pC. Schwefel ab und hinterlieſs beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure 1,44 pC. Schwefel. Wenn diese Versuche einerseits lehrten, daſs die Substanz nicht reines Sulfuret sein konnte, so ergaben sie doch andererseits viel weniger Schwefel als Magnetkies unter gleichen Umständen.

Schwefelverbindungen des Eisens.

D. L. (4) theilt mit, daſs ein Eisenchlorid, welches man darstelle durch Eintragen von frisch gefälltem Eisenoxyd in kochende Salzsäure, bis ersteres nicht mehr gelöst werde, sich als Reagenz nicht anwenden lasse (5).

Chloreisen Fe_2Cl_3.

(1) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., III, 210. — (2) Daselbst, 211; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1156. — (3) Vgl. Berzelius' Jahresber. XXI, 184; Pogg. Ann. LVIII, 318. — (4) Chem. News VI, 258. — (5) Ein solches Präparat enthält Eisenoxyd gelöst; vgl. Béchamp, Jahresber. f. 1859, 122.

13*

Chloreisen Fe_2Cl_3.

Mit Ferrocyankalium giebt es einen grünen Niederschlag oder eine solche Färbung, welche erst auf Zusatz von Salzsäure blau wird; Rhodankalium giebt damit keine oder nur eine vorübergehende rothe Färbung und einen ocherfarbenen Niederschlag. Gallustinctur giebt mit einem solchen Eisenchlorid einen braunen, auf Zusatz von Salzsäure, Chlornatrium oder anderen Salzen ocherfarbenen Niederschlag; essigs. Natron für sich allein oder mit etwas Salzsäure versetzt, giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Niederschlag.

Wie wir S. 80 mittheilten, ist der Angabe von Béchamp u. Saint-Pierre, dafs Eisenchloridlösung durch Platin reducirt werde, von Personne (1) widersprochen worden. Er zeigt, dafs eine völlig reine und neutrale Lösung von Eisenchlorid (von 30° Baumé) beim Kochen nach und nach Chlor verliert in dem Mafse, als die Lösung concentrirter wird. Ebenso verhält sich die Lösung nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure. Personne bemerkt, dafs man die Wirkung des Eisenchlorids bei den von Béchamp u. Saint-Pierre mitgetheilten Beobachtungen mit der des Chlorantimons $SbCl_5$ vergleichen könne, welches ebenfalls, lediglich durch Erhitzen, leicht 2 Aeq. Chlor verlöre. Gegenüber der Angabe der obengenannten Forscher, dafs der Chlorverlust des Eisenchlorids nur bei Anwendung einer concentrirten Lösung und nur in höherer Temperatur statthabe, bemerkt Personne, dafs dies Verhalten gerade einen Beweis für seine Ansicht bezüglich des Verhaltens einer Eisenchloridlösung gegen Platin abgäbe. Die concentrirte Lösung, welche schon beim Kochen für sich im Stande sei, Chlor abzugeben, würde dies eben viel leichter thun, wenn eine chemische Affinität hinzutrete, wie dies bei der Anwesenheit von Platin, Gold oder Palladium der Fall sei.

(1) Bull. soc. chim. 1862, 65.

Stickstoffeisen.

F. Rogstadius (1) hat Untersuchungen über die Verbindungen des Eisens mit Stickstoff veröffentlicht. Er hat zur Darstellung des Stickstoffeisens sowohl Eisen als Eisenchlorid, Eisenchlorür und Eisenoxyd in Ammoniakgas geglüht. Trockenes Ammoniakgas wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Eisenchlorid (durch Ueberleiten von trockenem Chlor über erhitzte Eisenfeile dargestellt) nicht ein, beim gelinden Erwärmen setzt sich in dem entfernteren Theile der Röhre ein weifses, an der Luft rasch gelb werdendes Pulver von Eisenchlorür-Ammoniak, vielleicht mit Salmiak gemischt, ab. Beim weiteren Erhitzen im Ammoniakstrom schmilzt das weifse Pulver zu einer braunen Masse, setzt hellgelbe Krystalltafeln ab und verwandelt sich schliefslich in ein grauweifses Pulver, welches nach der Analyse aus einem Gemisch von Eisenchlorür, Eisenchlorür-Ammoniak und Eisen oder Stickstoffeisen zu bestehen scheint. Eisenchlorür, in einem Porcellanschiffchen, welches sich in einer Porcellanröhre befand, bei mehrere Stunden anhaltender Weifsglühhitze dem Ammoniakstrom ausgesetzt, lieferte eine metallglänzende, in allen Farben spielende, spröde, magnetische Masse, welche Stickstoff und Eisen im Atomverhältnifs von 1 : 17 enthielt und daher als ein Gemenge von Eisen mit Stickstoffeisen betrachtet werden mufs. Bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Eisenchlorür bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich zuerst ein weifses Pulver, $FeCl + 3NH_3$; beim gelinden Erhitzen schmilzt dasselbe zu einer schwarzbraunen Masse; die Ammoniakverbindung wird wieder zerlegt, es entsteht die Verbindung $3FeCl + NH_3$; bei dunkler Rothgluth wird die schwarze Masse zu einem gelben Pulver, welches aus Eisenchlorür mit einer Spur Eisen oder Stickstoffeisen zu bestehen scheint. In stärkerer Hitze sublimiren gelblichweifse Tafeln (Eisenchlorür?) und in voller, heller

(1) J. pr. Chem. LXXXVI, 307.

Stickstoffeisen.

Rothgluth wurde die Masse metallglänzend und gab ein Sublimat von Salmiak. Als die Temperatur während der Einwirkung des Ammoniaks auf Eisenchlorür rasch gesteigert wurde, bildete sich unter Ausgabe von Salmiak und Wasserstoff eine silberweiſse Masse, welche nach der Entfernung einer Spur basischen Eisenchlorids durch weins. Natron, und von beigemengtem Eisen durch eine verdünnte Lösung von salpeters. Silberoxyd bei der Analyse Zahlen ergab, welche einer zwischen Fe_7N und Fe_6N fallenden Zusammensetzung entsprachen. Durch Behandlung des Stickstoffeisens mit der wässerigen Lösung eines Chlormetalls, z. B. Manganchlorür, giebt jenes seinen Stickstoff vollständig ab; Eisen und Mangan werden durch das gleichzeitig zersetzte Wasser oxydirt und der Stickstoff löst sich als Salmiak. — Glüht man Eisenoxyd (aus oxals. Eisenoxydul durch Glühen dargestellt) längere Zeit im Ammoniakstrom, so bleibt eine grauweiſse, zusammenhängende, spröde und magnetische Masse, welche die Zusammensetzung Fe_6N besitzt. Verfährt man bei dem Versuche in der Art, daſs man nur allmälig die Temperatur steigert, so geht zuerst Wasser fort, bei etwas höherer Temperatur auch Stickgas, und es entsteht eine schwarze, glanzlose Masse, welche die Verbindung Fe_3N enthält, die dann wohl bei höherer Temperatur wieder zerfällt und die erwähnte Verbindung Fe_6N liefert. — Durch Wasserstoff reducirtes Eisen wurde im Ammoniakstrom 5 Stunden lang der hellen Rothgluth ausgesetzt und dann im Ammoniakstrom erkalten lassen. Der Rückstand ergab die Zusammensetzung Fe_5N. Von den im Vorhergehenden angeführten Verbindungen des Stickstoffs mit Eisen hält Rogstadius allein Fe_6N für eine homogene, reine Substanz.

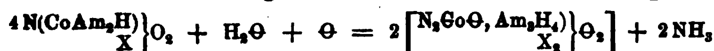
Kobalt. Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

H. Schiff (1) hat Untersuchungen über die ammoniakalischen Kobaltbasen veröffentlicht. Er betrachtet Co = 29,5 als das Radical des Kobaltoxyduls, Ꞓo = 59

(1) Vgl. die S. 109 angef. Abhandl.

als das Radical des Oxydes und führt hiernach die Verbindungen der Kobaltoxydulsalze mit 1, 2 und 3 Aeq. Ammoniak auf die Ammoniummolecule $NCoH_3$ Kobaltosonium; $NCoAmH_2$ Amikobaltosonium und $NCoAm_2H$ Diamikobaltosonium zurück. Aufserdem nimmt Er ein *Kobalticonium* $N_3\left\{\begin{matrix}\bar{C}o \\ H_9\end{matrix}\right.$ an, dessen Salze früher von Künzel (1) untersucht worden sind. Es ist bekannt, dafs die ammoniakalischen Lösungen der Salze der verschiedenen Kobaltosonium an der Luft Sauerstoff aufnehmen und dem Kobaltoxyd correspondirende, auf 1 Aeq. Oxyd 3, 4, 5 und 6 Aeq. Ammoniak enthaltende Basen bilden, welche in den letzten Jahren von Fremy (2), Gibbs und Genth (3) untersucht worden sind. Fremy's Oxykobaltiak (welches Schiff als Oxykobaltonium bezeichnet) ist nach Schiff als ein intermediäres Glied zu betrachten, welchem Er die Formel $N_2\left\{\begin{matrix}(\bar{C}o\Theta)' \\ Am_3 \\ H_4\end{matrix}\right.$ beilegt. Dies Radical ist zweiatomig (dityp) und zweisäurig und seine Salze haben die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}N_2[(\bar{C}o\Theta)'Am_3H_4] \\ X_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, worin X das Radical einer einbasischen Säure bedeutet. Es ist Schiff nicht gelungen, mit dieser Base ein drittes Aeq. Säure zu verbinden. Ihre Bildung erklärt Er nach der Gleichung:

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.



$$4\left.\begin{matrix}N(CoAm_2H) \\ X\end{matrix}\right\}O_2 + H_2\Theta + \Theta = 2\left[\left.\begin{matrix}N_2\bar{C}o\Theta, Am_3H_4) \\ X_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\right] + 2NH_3$$

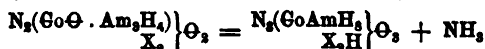
Diamikobaltosoniumsalz.

Die wässerigen Lösungen der Oxykobaltoniumsalze zersetzen sich sehr bald unter Entwickelung von Ammoniak und bedecken sich dabei mit braunen Krystallen, deren Basis Fremy als Fuskobaltiak bezeichnete und in welchen Schiff ein dreiatomiges (tritypes) Ammonium, $N_3(\bar{C}o''$,

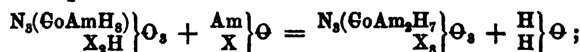
(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 243. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 363; 1852, 403. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 227.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

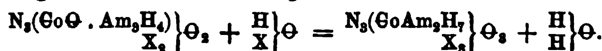
Am, H_8) *Amikobalticonium*, annimmt, welches noch die Eigenschaft seiner Stammsubstanz, nur zweisäurige Salze zu bilden, besitzt, die nach der Gleichung:



entstehen. — Durch Behandeln der Fuskobaltiaksalze mit verdünnten Säuren hatte Fremy die Luteokobaltiaksalze erhalten. Bei der Einwirkung von ziemlich concentrirter Salzsäure auf Amikobalticoniumchlorid erhielt Schiff zwar etwas Luteosalz, aber das Hauptresultat der Umsetzung waren purpurrothe, kleine Krystalle, welche sich als das Roseochlorid von Fremy erwiesen. Die Roseokobaltiaksalze sind dreisäurig und enthalten das dreiatomige Radical $N_3(GoAm_2H_7)$ *Diamikobalticonium*. Sie entstehen, wie Fremy gezeigt hat, aus den zweisäurigen Amisalzen (Fuskosalzen) durch directe Hinzufügung von 1 Aeq. Säure und 1 Aeq. Ammoniak:

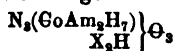


auch die Salze des Oxykobaltoniums geben dieselbe Verbindung bei der Behandlung mit Säuren:



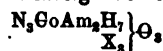
Das Diamikobalticonium bildet zwei Reihen von Salzen: eine zweisäurige Reihe, deren Base von Gibbs und Genth als Purpureokobaltiak bezeichnet wurde, und eine dreisäurige Reihe, welche die eigentlichen Roseokobaltiaksalze umfafst:

Zweisäurige Reihe :



Purpureosalze

Dreisäurige Reihe :



Roseosalze.

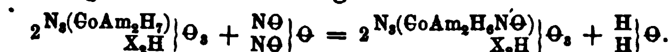
Schiff hat beobachtet, dafs die Purpureosalze gleichzeitig mit den Luteosalzen entstehen durch die alleinige Einwirkung von Ammoniak auf die Salze des Fuskobaltiaks (Amikobalticonium). Erwärmt man Amikobalticoniumsulfat mit ziemlich concentrirtem weingeistigem Ammoniak in einer fast ganz damit angefüllten und zugeschmolzenen

Röhre, so bilden sich gröfsere gelbe Krystalle von Luteo- salz, welche mit einem krystallinischen Pulver, dem Sulfat des Purpureokobaltiaks, gemischt sind. Dies Sulfat, welches sich mechanisch leicht abtrennen läfst, hat die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}N_3(ƏoAm_2H_7)\\SΘ_2,\ H\end{matrix}\right\}Θ_3 + 2H_2Θ$; dasselbe ist luftbeständig, in kaltem Wasser sehr wenig löslich, mehr in warmem oder ammoniakhaltigem. Durch die Entdeckung desselben wurde der Weg zur Darstellung des wahren Chlorids der Purpureoreihe gefunden. Um dasselbe zu erhalten, läfst man feingepulvertes Purpureosulfat bei einer Temperatur unter 10° mit einer schwach ammoniakalischen Lösung einer gerade zur Zersetzung ausreichenden Menge von Chlorbaryum längere Zeit digeriren. Der gebildete schwefels. Baryt enthält kleine purpurrothe Blättchen des entstandenen Chlorids und wird von denselben durch Abschlämmen entfernt. Aus dem Rückstand gewinnt man alsdann das Chlorid auf die Weise, dafs man denselben wiederholt mit der gleichen Wasserportion auf 50 bis 60° erwärmt und durch Abkühlen auf 0° jedesmal das gelöste Salz ausscheiden läfst. Das Purpureochlorid $\left.\begin{matrix}N_3(ƏoAm_2H_7)\\Cl_2H\end{matrix}\right\}Θ + H_2Θ$, gleicht in Farbe und Löslichkeit ganz den anderen Purpureosalzen. Mit Salzsäure in der Wärme behandelt, bildet sich daraus wasserfreies Roseochlorid. Die Purpureosalze und die Roseosalze bilden durch Aufnahme von Ammoniak eine neue Reihe von Salzen, die Luteokobaltsalze, welchen Schiff den Namen *Triamikobalticoniumsalze* beilegt: $N_3(ƏoAm_2H_7)Cl_3 + AmHΘ = N_3(ƏoAm_3H_6)Cl_3 + HO$. Beim Kochen von Purpureochlorid mit Chlorammoniumlösung entstand ebenfalls das Triamikobalticoniumchlorid $\left.\begin{matrix}N_3(ƏoAm_2H_7)\\Cl_2H\end{matrix}\right\}Θ + AmCl = N_3(ƏoAm_3H_6)Cl_3 + H_2O_2$. — Die Xanthokobaltiaksalze von Gibbs und Genth entstehen durch Behandlung der Pupureosalze mit salpetriger Säure oder Untersalpetersäure und sie zerlegen sich mit Leichtigkeit wieder in Purpureosalz und Stickoxyd, wenn man

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

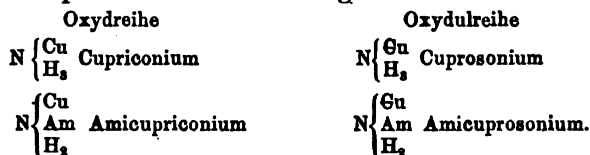
sie mit stärkeren Säuren behandelt. Schiff giebt diesen Salzen die Formel : $N_3[\text{Co}Am_2H_6N'\Theta] \atop X_2H$ $\}\Theta_3$ und erklärt ihre Bildung nach der Gleichung :



$$2\left.{N_3(\text{Co}Am_2H_7) \atop X_2H}\right\}\Theta_3 + \left.{N\Theta \atop N\Theta}\right\}\Theta = 2\left.{N_3(\text{Co}Am_2H_6N'\Theta) \atop X_2H}\right\}\Theta_3 + \left.{H \atop H}\right\}\Theta.$$

Die in diesen Salzen enthaltene Basis bezeichnet Schiff mit dem Namen *Azodiamikobalticonium* und bemerkt, daſs Gibbs und Genth bereits das Chlorid dieser Base $N_3(\text{Co}Am_2H_6)\left.{N\Theta \atop H}\right\}Cl_2$ dargestellt haben.

Wir fügen hier den Bericht über die Untersuchungen, welche Schiff über *ammoniakalische Kupferverbindungen* mitgetheilt hat, an. Sie bilden zwei verschiedene Reihen, deren eine den Kupferoxydulsalzen, deren andere den Kupferoxydsalzen entspricht; in die Verbindungen der ersten Reihe läſst Schiff das Kupfer mit dem chemischen Wirkungswerthe $\text{Cu} = 64$ eintreten, in die der zweiten Reihe tritt $Cu = 32$ ein. Es ergeben sich alsdann für die correspondirenden Verbindungen die Formeln :



Oxydreihe		Oxydulreihe	
$N\left\{{Cu \atop H_3}\right.$	Cupriconium	$N\left\{{\text{Cu} \atop H_3}\right.$	Cuprosonium
$N\left\{\begin{matrix}Cu \\ Am \\ H_2\end{matrix}\right.$	Amicupriconium	$N\left\{\begin{matrix}\text{Cu} \\ Am \\ H_2\end{matrix}\right.$	Amicuprosonium.

Schiff beschreibt zunächst eine Reihe von Cupriconiumverbindungen. Die kiesels. Verbindung $(NH_3Cu)_2Si_2\Theta_5$ (1) fällt beim Zusatz von Wasserglas zu einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd als grüner Niederschlag, welcher sich unter Ammoniak blau färbt und theilweise eine auf Cellulose energisch einwirkende Lösung liefert. Beim Lösen von wolframs. Kupferoxyd in Ammoniak erhält man eine stark ätzend wirkende Flüssigkeit, welche beim Verdunsten schmutzigblaue Krystallrinden der Verbindung

(1) $Si = 28$.

$W_2(NH_3Cu)_2\Theta_4 + H_2\Theta$ hinterläfst. Der grünblaue Niederschlag, welchen antimons. Kali in einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd hervorbringt, verwandelt sich durch Ammoniak in ein hellblaues Pulver, $Sb_2(NH_3Cu)_4\Theta_7 + 4H_2\Theta$; dasselbe ist in Wasser und in Ammoniak unlöslich. Die der vorigen Verbindung analog zusammengesetzte pyrophosphors. Verbindung erhält man durch Auflösen von hellblauem pyrophosphors. Kupferoxyd in Ammoniak. Die dunkelblaue, die Cellulose angreifende Lösung verliert schon bei mittlerer Temperatur Ammoniak und wird grün; beim Eindampfen erhält man das Salz in blumenkohlartigen, warzigen Krystallgruppen, welche sich in Wasser wenig lösen. Löst man noch feuchtes frischgefälltes phosphors. Kupferoxyd in Ammoniak, so erhält man eine tiefblaue Flüssigkeit, aus welcher Weingeist einen tiefblauen Syrup fällt, der zu einer grünblauen, krystallinischen, wasserfreien und in Wasser kaum löslichen Masse austrocknet, deren Zusammensetzung der Formel $(NH_3Cu)_2CuP\Theta_4$ entspricht. Die arsenigs. Verbindung $N_2H_7Cu_2As\Theta_4 + H_2O_2$ ist ein hellblaues Pulver; die stearins. Verbindung $C_{18}H_{35}(NH_3Cu)\Theta_2$ bildet sich beim Uebergiefsen von stearins. Kupferoxyd mit Ammoniak. Während die ammoniakalischen Lösungen der basisch-essigs. Kupferoxydsalze sehr leicht auf Cellulose einwirken, erhält man bei Einwirkung des neutralen Salzes eine tiefblaue Lösung, welche die Cellulose kaum angreift. Beim Abdunsten der Lösung bleiben lange, dünne, nadelförmige, an der Luft unter Wasserverlust leicht mattwerdende Krystalle. Das in Wasser nur wenig lösliche Salz krystallisirt aus Weingeist nach Friedel's Bestimmung in monoklinometrischen Pyramiden + P. — P., mit 0P; es wurden gefunden die Neigungen + P : + P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 109°10′, — P : — P daselbst = 127°51′, + P : — P im basischen Hauptschnitt = 123°14′, im orthodiagonalen Hauptschnitt = 88°18′, + P : 0P = 104°18′, — P : 0P = 132°46′. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_2H_3(NH_3Cu)\Theta_2 + H_2\Theta$ ausgedrückt. — Das schwefels. Sals des *Amicu-*

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

priconiums ist die als schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak bekannte Verbindung. Nach der Formel $\left.\begin{matrix} SO_2 \\ 2(NCuAmH_2 \end{matrix}\right\}O_2$ ist das Salz nicht als ein basisches, sondern als ein neutrales Salz zu betrachten. Durch doppelte gegenseitige Zersetzung kann die darin enthaltene Base in andere Verbindungen übergeführt werden. Die Salze sind im wasserfreien Zustande zum Theil intensiv violett. Bernsteins. Kupferoxyd löst sich leicht in Ammoniak und liefert beim Verdunsten in einer Ammoniakatmosphäre dunkelviolette, sehr kleine, glänzende Krystalle, welche sich mit Wasser in Ammoniak und in, in blauen Flocken sich abscheidendes bernsteins. Cupriconium $C_4H_4(NH_3Cu)_2O_4$ zersetzen, das sich auch beim Erhitzen der Verbindung auf 100° bildet. Das Salz ist wasserfrei und hat die Formel $C_4H_4(NCuAmH_2)_2$ O_4. Das in derselben Weise zu erhaltende aniss. Salz $C_8H_7(NCuAmH_2)O_3 + H_2O$ ist schwarzgrün, im wasserfreien Zustande violett. Das weins. Salz $C_4H_4(N_2H_6Cu)_2O_6$ ist eine der beständigsten ammoniakalischen Kupferverbindungen; sie bleibt beim Abdunsten einer Lösung von weins. Kupferoxyd in Ammoniak als unkrystallisirbare, harte, glasige Masse zurück, welche völlig luftbeständig ist. Die zuerst süfs, dann metallisch schmeckende wässerige Lösung läfst sich längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Auf Cellulose wirkt dieselbe nicht ein; Traubenzucker bewirkt beim Erwärmen keine Ausscheidung von Kupferoxydul (1). Bei 150° verliert das Salz seinen ganzen Ammoniakgehalt; bei 100 bis 110° gehen nur 2 Aeq. Ammoniak weg und es bleibt weins. Cupriconium C_4H_4 $(NH_3Cu)_2O_6$. — Das weins. Kupferoxyd löst sich in

(1) H. Schiff macht darauf aufmerksam, dafs man bei der von ihm (Jahresber. f. 1859, 697) angegebenen Bereitung der Titrirflüssigkeit für Zucker aus neutralem weins. Kupferoxyd darauf zu achten habe, dafs dieselbe aus chemisch reinen Präparaten bereitet werde. Ein Gehalt an weins. Eisenoxyd bewirkt, dafs die Lösung des Kupfersalzes in Natronlauge beim Kochen sich von selbst reducirt.

Aethylamin eben so leicht als in Ammoniak zu einer dunkelblauen Flüssigkeit. Das beim Verdunsten bleibende blaue, glasartige Salz gleicht in seinen Eigenschaften der zuletzt beschriebenen Amicupriconiumverbindung, nur ist es zerfliefslich. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprechen am nächsten der Formel $G_4H_4{}^{NH_3Cu}_{NH_2AeCu}\Theta_6$. Schwefels. Kupferoxyd löst sich in Aethylamin weit langsamer als in Ammoniak und liefert die Lösung beim Verdunsten über Aetzkalk in einer Aethylaminatmosphäre sehr zerfliefsliche, dunkelblaue Krystallnadeln, in welchen Aethylamin nachgewiesen wurde. Die Lösung zersetzt sich mit der Zeit unter Abscheidung von Kupferoxydhydrat, während ein etwas heller gefärbtes, krystallinisches, sehr zerfliefsliches Salz in Lösung bleibt.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Schiff hat auch die Formeln einiger *ammoniakalischen Quecksilberverbindungen* mitgetheilt. Die bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Quecksilberchlorür entstehende schwarze Verbindung betrachtet Er als Dimercurosoniumchlorid N(HgHgHH)Cl, analog dem auf ähnliche Weise aus Quecksilberchlorid entstehenden Dimercuriconiumchlorid N(HgHgHH)Cl, dem unschmelzbaren weifsen Präcipitat. Den Mercurius solubilis Hahnemanni fafst Er als Trimercurosoniumnitrat $N(HgHgHgH)N\Theta_3$ auf, den Ammoniakturbith als Tetramercuriconiumsulfat $S(NHg_4)_2\Theta_4 + H_2\Theta$, analog der Verbindung von Kane's Tetramercurosoniumsulfat $S(NHg_4)_2\Theta_4 + H_2\Theta$.

Von C. D. Braun (1) ist ebenfalls eine ausführliche Untersuchung über die ammoniakalischen Kobaltverbindungen veröffentlicht worden. Nach einer historischen Uebersicht des bis jetzt über den fraglichen Gegenstand Bekannten erläutert Er die Methode, welche bei der Ana-

(1) Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen. Inauguraldissertation, (Göttingen) 1862; kürzer Ann. Ch. Pharm. CXXV, 153, 197.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

lyse der zu beschreibenden Verbindungen angewendet wurde und theilt alsdann Versuche über einige Hydrate des Kobaltoxyds mit. Das Kobaltoxydhydrat wurde durch Fällen einer Lösung von Kobaltnitrat mit kohlens. Natron, länger andauerndes Einleiten von Chlor, Kochen des feuchten Hydrats mit Natronlauge, Waschen und Trocknen an der Luft erhalten. Aus den Analysen berechnet sich für das lufttrockene Hydrat die Formel Co_2O_3, 5 HO; längere Zeit bei 100° getrocknet, bildet sich das von Hess (1) beschriebene Hydrat Co_2O_3, 2 HO; das 14 Tage über Schwefelsäure getrocknete Hydrat zeigte die Zusammensetzung Co_2O_3, 3 HO (2); nach etwa vierwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure wurde das Hydrat 2 Co_2O_3, 5 HO erhalten. — Braun wendet sich nun zur Betrachtung der *Roseokobaltverbindungen.* Als Ausgangspunkt zur Darstellung der meisten Kobaltaminsalze wählte Braun das wasserfreie Roseokobaltchlorid oder die von Gibbs und Genth (3) als Purpureokobaltchlorid bezeichnete Verbindung. Auch Braun betrachtet, in Uebereinstimmung mit Schiff (4), die Purpureosalze nicht als Salze einer neuen, mit dem Roseokobaltoxyd isomeren Base, sondern als basische Verbindungen des Roseokobaltoxydes. Wird durch unterchlorigs. Natron aus einer Kobaltnitratlösung gefälltes Oxydhydrat feucht mit concentrirtem Ammoniak zusammengebracht, so färbt es sich sofort braun und wird durch weiteren Zusatz von Ammoniak und Salmiak in der Wärme zu einer braunen Flüssigkeit gelöst, welche beim Kochen mit Salzsäure eine blau gefärbte Flüssigkeit ergiebt, die auf Zusatz von Wasser in der Kälte wasserfreies Roseokobaltchlorid fallen läſst. Diese Methode eignet sich indessen nicht zur Darstellung des Chlorids in gröſserem

(1) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., III, 297. — (2) Vgl. daselbst Winkelblech's Angabe. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 229 u. 232. — (4) Vgl. S. 200.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Mafsstabe (1). Das Roseokobaltoxyd erhält man aufser nach den von Gibbs und Genth angegebenen Methoden auch durch längere Digestion des basisch-oxals. Roseokobaltoxydes mit Aetzkalk und Wasser. Das wasserfreie Roseokobaltchlorid hat die empirische Formel $5\,NH_3 + Co_2Cl_3$; es hat grofse Neigung, sich mit Chloriden zu Doppelchloriden zu vereinigen und Braun hat die Verbindung desselben mit Platinchlorid untersucht. Es wurde als dunkel orangerother, krystallinischer Niederschlag erhalten beim Versetzen der neutralen Lösung eines Roseokobaltsalzes mit Platinchlorid unter Salzsäurezusatz. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $3\,(5\,NH_3 . Co_2Cl_3) + 4\,PtCl_2 + 4\,HO$. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich; bei 100° getrocknet, verliert es sein Krystallwasser. Tröpfelt man in einen Ueberschufs ziemlich concentrirter Platinchloridlösung allmälig Purpureokobaltchloridlösung, so erhält man das bekannte Salz $5\,NH_3 . Co_2Cl_3 + 2\,PtCl_2$. Das *Roseokobaltcyanid* scheint nur in Lösung zu existiren. Beim Vermischen einer Lösung von reinem Cyankalium mit wasserfreiem Roseokobaltchlorid erhält man eine gelbrothe Lösung, wobei man den Geruch nach Blausäure und Ammoniak bemerkt. Beim Verdunsten zersetzt sich die Lösung unter Abscheidung blafsgelber Krystalle von Kobaltidcyankalium. Wird eine concentrirte Lösung des letzteren zu einer möglichst concentrirten Lösung des wasserfreien Roseochlorids gebracht, so bildet sich das *Kobaltidcyanroseokobalt*, $5\,NH_3 . Co_2Cy_3 + Co_2Cy_3 + 3\,aq$. Analog wie die entsprechende Kobaltverbindung kann auch das *Ferridcyanroseokobalt* erhalten werden. Dasselbe be-

(1) Eine rasche Bildung der Kobaltaminverbindungen beobachtete Braun, als Er Kobaltnitrat mit concentrirtem Ammoniak im Ueberschufs versetzte und die Flüssigkeit darauf mit ozonisirtem Terpentinöl einige Minuten schüttelte. Nach Entfernung des Terpentinöls scheidet die dunkelbraune Flüssigkeit beim Kochen mit concentrirter Salzsäure eine zimmtfarbene Aminverbindung aus, die das Gemisch der Salze einiger Kobaltbasen zu sein scheint.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

sitzt eine schön orangerothe Farbe; häufig zeigt es einen goldähnlichen Glanz; in kaltem Wasser ist es unlöslich und kann daher durch einfaches Schlämmen mit demselben von den gleichzeitig bei seiner Bildung auftretenden Zersetzungsproducten getrennt werden; durch heifses Wasser wird es leicht zersetzt. Bei der Digestion von Ferrocyankobalt mit concentrirtem Ammoniak in verschlossenen Gefäfsen scheint sich eine Ferrocyankobalt-Ammoniakverbindung zu bilden. Läfst man Ferrocyankobalt mit Ammoniak bei Gegenwart von Luft längere Zeit in Berührung, so färbt es sich rothbraun und es ist *Ferridcyankobalt-Ammoniak*, $Co_3FeCy_6 + 2\ NH_3 + 6$ aq. entstanden. Dasselbe stellt ein cacaofarbenes Pulver dar, welches durch Kochen mit Kalilauge Ammoniak entwickelt und schwarzes Kobaltoxyduloxyd abscheidet; hierbei wird das Ferridcyankobalt in Ferrocyankalium umgesetzt. Bei Behandlung mit verdünnten Säuren wird der Verbindung das Ammoniak entzogen und es hinterbleibt Ferridcyankobalt, welches getrocknet eine violette Farbe besitzt. Erhitzt man das Ferridcyankobalt-Ammoniak an der Luft, so verglimmt es. Fügt man zu einer Roseokobaltlösung Ferrocyankalium, so entsteht ein dunkelbrauner, an der Luft cacaofarben werdender Niederschlag. Das *chroms. Roseokobaltoxyd*, $5\ NH_3 . Co_2O_3, 3\ CrO_3$, erhält man beim Eintragen von gepulvertem, wasserfreiem Roseochlorid in eine concentrirte Lösung von einfach-chroms. Kali als dunkelrothbraunes, nach dem Trocknen zimmtbraunes Pulver; oder wenn man den durch Roseochlorid in einer concentrirten Lösung von zweifach-chroms. Kali sich abscheidenden hellgelben, flockigen Niederschlag rasch auf ein Filter bringt, mehrmals mit kaltem Wasser wascht und trocknet. Es ist ein krystallinisches, seideglänzendes Pulver von der Farbe des zweifach-chroms. Silberoxyds, in kaltem Wasser schwer löslich, in heifsem Wasser löst es sich mit dunkel rothgelber Farbe und fällt beim Erkalten unverändert als ziegelrothes Pulver nieder. Mit concentrirter Chlorammoniumlösung erhitzt,

verwandelt sich die Verbindung in chroms. Ammoniak und wasserfreies Roseochlorid; im Röhrchen erhitzt, zerfällt sie in Ammoniakgas, Wasser, Stickgas und zurückbleibendes Kobaltoxydoxydul und Chromoxyd. Nach Braun's Beobachtungen, von welchen Er einige mittheilt, scheinen noch mehrere Verbindungen des Kobaltoxyds mit Ammoniak und Chromsäure zu existiren. *Chroms. Kobaltoxyd-Ammoniak-Chlorammonium*, $NH_3 . Co_2O_3, 3\ CrO_3 + NH_4Cl$, schied sich in harten, tief granatrothen, fadenförmigen Krystallen beim längeren Stehen einer Lösung ab, welche Braun erhielt, als Er eine Chlorkobaltlösung, die auch Chlorammonium enthielt, mit chroms. Kali fällte und alsdann Ammoniakgas einleitete. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heifsem Wasser, wobei indessen bald Zersetzung eintritt. Das *phosphors. Roseokobaltoxyd*, $5\ NH_3 . Co_2O_3, 2\ PO_5 + 21\ HO$, bildet sich, wenn man eine Lösung von pyrophosphors. Natron mit gepulvertem wasserfreiem Roseochlorid schwach erwärmt; die dunkelkirschrothe Lösung über Schwefelsäure im Vacuum eingedampft, läfst ein rosenrothes, krystallinisches Pulver fallen, welches beim Umkrystallisiren aus ammoniakhaltendem heifsem Wasser schöne kirschrothe Kryställchen liefert. Die Verbindung kann auch dargestellt werden, indem man eine Kobaltoxydullösung mit pyrophosphors. Natron fällt, Ammoniak im Ueberschufs zumischt, die Lösung längere Zeit der Luft aussetzt und alsdann das ausgeschiedene krystallinische Pulver aus ammoniakalischer Lösung umkrystallisirt. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter, aber unter bald eintretender Zersetzung löslich. Die an der Luft verwitternden Krystalle gehören dem hexagonalen System an; es wurden die Flächen P; 0P; P∞ beobachtet; die Winkel von P waren nicht zu messen. Beim Trocknen bei 100° hinterbleibt das wasserfreie Salz als rosenrothes Pulver. Wird das krystallisirte Salz geglüht, so behält es bei nicht zu starker Hitze seine Krystallform bei und es resultirt ein

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

lavendelblaues Kobaltphosphat, welches smalteblau gefärbt ist, wenn man zum starken Glühen erhitzt hat (1). Braun versuchte das *metaphosphors. Roseokobaltoxyd* darzustellen, indem Er in eine concentrirte Lösung von metaphosphors. Natron in kleinen Portionen wasserfreies Roseochlorid eintrug; beim Verdampfen der Lösung resultirt ein purpurrother, dicker Syrup, welcher unlöslich in Alkohol und leicht löslich in Wasser ist und das Phosphat $5 NH_3 . Co_2O_3, 3 PO_5$ zu enthalten scheint. Die *salpetrigs. Roseokobaltoxydsalze* oder die „Xanthokobaltsalze" erhält man nach Gibbs und Genth durch Einwirken der Dämpfe von N_2O_3 auf die Lösungen der Purpureo- oder Roseokobaltoxydsalze. Gibbs und Genth lassen es unentschieden, ob Stickoxyd oder salpetrige Säure in diesen Verbindungen enthalten ist; die hypothetische Base Xanthokobaltoxyd ist nach den genannten Forschern eine biacide und sie schreiben dieselbe $NO_2 \frown 5 NH_3 \frown Co_2O . O_2$; NO_2 ist daher als Paarling darin enthalten. Nach den in dieser Richtung noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen von Braun ist es viel wahrscheinlicher, dafs NO_3 in diesen Verbindungen vorhanden ist, und dafs die Xanthokobaltsalze nicht Salze einer neuen Basis sind. Zur Darstellung eines ganz reinen salpetrig-salpetersauren Roseokobaltoxyds (salpeters. Xanthokobalt) versetzt man eine Lösung von salpeters. Kobaltoxydul in möglichst wenig Wasser mit concentrirtem weingeistigem Ammoniak, kühlt gut ab, leitet das aus Salpetersäure und Stärkmehl sich entwickelnde Gas ein und löst die entstehenden zarten gelben Flocken

(1) Der Rückstand besitzt die empirische Zusammensetzung $CoO + PO_5$; es ist indessen diese Verbindung nicht identisch mit dem von Maddrell (vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 356) erhaltenen metaphosphors. Kobaltoxydul, sondern eine Modification dieser Verbindung und schliefst sich an das von Fleitmann (Jahresber. f. 1849, 286) erhaltene dimetaphosphors. Natron $2 NaO, 2 PO_5$ an; Braun bezeichnet es daher als dimetaphosphors. Kobaltoxydul.

in möglichst wenig heifsem Wasser. Aus dieser Lösung krystallisiren dann kleine, oft sternförmig gruppirte Krystalle der reinen Verbindung. Wird zu der Lösung von salpeters. Kobaltoxydul eine Lösung von salpetrigs. Ammoniak nebst Ammoniak gegeben, so erhält man eine dunkel braungelbe Flüssigkeit, aus der sich nach einigen Tagen dunkelbraune glänzende Krystalle absetzen, denen wahrscheinlich die Formel $5\,NH_3 . Co_2O_3, 2\,NO_5 . NO_3 +$ $NH_3 . Co_2O_3HO . 2\,NO_3$ zukommt. Beim Erhitzen von 1 Aeq. wasserfreiem Roseochlorid mit 3 Aeq. salpetrigs. Kali und etwas Wasser in verschlossenen Röhren im Wasserbade resultiren gelbbraune Krystalle einer neuen Verbindung; wendet man einen Ueberschufs des Roseokobaltsalzes an, so entstehen dunkelbraun gefärbte Krystalle. — Zur Darstellung einiger *Luteokobaltsalze* wählte Braun das Luteokobaltchlorid zum Ausgangspunkt. Dasselbe ist in kaltem Wasser löslich; concentrirte Salzsäure fällt es daraus als gelben Niederschlag, heifses Wasser löst es leicht zu einer dunkel rothgelben Flüssigkeit; beim Erkalten fällt das Salz in glänzenden, nadelförmigen Krystallen aus. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an. Braun hat das *Chlorluteokobalt-Zinnchlorür*, $6\,NH_3 . Co_2Cl_3 + 3\,SnCl + 10\,HO$ erhalten, beim Zufügen einer sauren Zinnchlorürlösung zu einer concentrirten Lösung des Luteochlorids in der Wärme. Beim Erkalten erhält man goldglänzende, rhombische Blättchen, die beim Trocknen auf dem Filter, wahrscheinlich durch Wasserverlust, sich in mehr körnig aussehende, gelbe Krystalle verwandeln, deren Zusammensetzung der angegebenen Formel entspricht. Setzt man zu einer heifsen, sauren Lösung von Luteochlorid eine Lösung des Doppelsalzes $SnCl + AmCl$, so erhält man beim Erkalten dunkel braungelbe Blättchen, welche die Zusammmensetzung $6\,NH_3 . Co_2Cl_3 + 3\,SnCl + 8\,HO$ zu haben scheinen. Das *Ferridcyanluteokobalt*, $6\,NH_3 . Co_2Cy_3 + Fe_2Cy_3$, durch Umsetzung des Luteochlorids mit Ferridcyankalium erhalten, bildet gelbe monoklinometrische Kry-

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

stalle, welche sich in kaltem wie in heifsem Wasser nicht lösen. Durch Fällung einer Luteochloridlösung mit Chromidcyankalium erhielt Braun goldglänzende, nadelförmige Krystalle von *Chromidcyanluteokobalt*, 6 NH_3 . Co_2Cy_3 + Cr_2Cy_3. Dieselben gehören dem monoklinen Krystallsystem an. Das reine *chroms. Luteokobaltoxyd* kann, wie auch schon Gibbs und Genth angegeben haben, nur durch Umsetzung des salpeters. Salzes mit chroms. Kali erhalten werden. Braun bestätigt die von den genannten Chemikern gegebene Formel 6 NH_3 . Co_2O_3, 3 CrO_3 + 5 HO. Versetzt man eine mäfsig verdünnte Luteochloridlösung mit einer gleichen von chroms. Kali, so erhält man nach einigen Tagen Krystalle, die anscheinend dem triklinometrischen oder rhombischen System angehören. Dieselben sind *chroms. Luteokobaltoxychlorid*, 2 (6 NH_3 . Co_2O_3, 3 CrO_3) + 10 HO + 6 NH_3 . Co_2Cl_3. Fügt man eine concentrirte Lösung von dreibasischem phosphors. Natron 3 NaO, PO_5 zu Luteokobaltchloridlösung, so erstarrt die Flüssigkeit bald zu einem Krystallbrei, welcher zu einer gelben atlasglänzenden Masse austrocknet. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel 6 NH_3 . Co_2O_3, PO_5 + 8 HO; es ist schwer löslich in Wasser; verdünnte Säuren lösen es leicht; in Ammoniaksalzen ist es unlöslich. Mit Kalilauge gekocht, wird es in freies Ammoniak und in sich abscheidendes schwarzes Kobaltoxyd zersetzt. Die dabei erhaltene Lösung gab mit Chlormagnesium-Ammonium keinen krystallinischen, sondern einen flockigen Niederschlag; es scheint die Phosphorsäure in dieser Verbindung daher als einbasische Säure vorzukommen. Wasserfrei ist das Salz blafsgelb; beim Glühen hinterbleibt hellblaues pyrophosphors. Kobaltoxydul. Gewöhnliches phosphors. Natron, HO, 2 NaO, PO_5, veranlafst in Luteokobaltsalzen erst nach längerer Zeit die Ablagerung orangegelber, fadenförmiger, kleiner Krystalle, welche in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich sind und deren Lösung alkalisch reagirt. Sie haben wahrscheinlich die Zusammensetzung 3 (6 NH_3 . Co_2O_3) +

$4 PO_5 + 14 HO$. Das beim Glühen bleibende Kobaltphosphat hat die Formel $6 CoO . 4 PO_5 = 3 CoO . PO_5 + 3 (CoO . PO_5)$, entsprechend dem von Fleitmann und Henneberg erhaltenen $6 NaO . 4 PO_5$. Beim Verdunsten der Mutterlauge des beschriebenen Phosphates bildeten sich goldglänzende, sechsseitige Blättchen, die sich nach einiger Zeit wieder auflösten, worauf sich nach einigen Tagen schöne braungelbe Krystalle absetzten, deren Zusammensetzung der geringen Menge wegen nicht ermittelt werden konnte, deren Krystallform aber von J. Strüver bestimmt wurde. Sie gehören dem rhombischen System an und zeigen die Flächen $\infty P . \infty \breve{P} \infty . 0 P . \bar{P} \infty . 1/2 \breve{P} \infty$ mit den Neigungen $\infty P : \infty P = 90^0 12'$, $0 P : \bar{P} \infty = 115^0 24'$, $0 P : \breve{P} \infty = 133^0 23'$. Eine Lösung von pyrophosphors. Natron bringt in einer Luteochloridlösung sofort einen dicken Niederschlag von röthlichgelben, dünnen, zarten Krystallblättchen hervor, welche in kaltem wie heifsem Wasser unlöslich sind. Für die Zusammensetzung des Salzes ergab sich die Formel $3 (6 NH_3 . Co_2O_3) + 5 PO_5 + 40 HO$ und es kann dasselbe als ein Doppelsalz, bestehend aus : $2 (6 NH_3 . Co_2O_3 . \overset{b}{P}O_5 + 8 HO) + 6 NH_3 . Co_2O_3, 3 \overset{\prime}{P}O_5 + 24 HO$ betrachtet werden. Da Luteokobaltchlorid in der verdünnten Lösung keines anderen phosphors. Natrons sofort einen Niederschlag hervorbringt, so empfiehlt Braun dasselbe als Reagenz auf Pyrophosphorsäure, bei dessen Anwendung berücksichtigt werden mufs, dafs das Luteokobaltoxydphosphat in Säuren und in Ammoniaksalzen leicht löslich ist. Bei 100^0 getrocknet, besitzt das nun wasserfreie Luteokobaltphosphat eine fleischrothe Farbe und verwandelt sich beim Glühen in $6 CoO . 5 PO_5$, welches eine smalteblaue Farbe besitzt. Bringt man zu einer Lösung von metaphosphors. Natron Luteokobaltchlorid, so erhält man nach einigen Stunden kleine, braungelbe Krystalle, welche vielleicht das neutrale phosphors. Salz des Luteokobaltoxydes sind. — Braun hat auch das Verhalten der Kobaltamin-

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen. salze gegen Natriumamalgam geprüft. Sowohl beim Zusammenbringen der wässerigen Lösung des wasserfreien Roseokobaltchlorids, wie der des Luteokobaltchlorids mit Natriumamalgam entwickelte sich Wasserstoff, es lagerte sich Quecksilber ab und die Flüssigkeit wurde farblos. Beim Hinzufügen von Natriumamalgam zu einer gesättigten Lösung von Xanthokobaltnitrat entstand nach einiger Zeit eine farblose Lösung; außerdem entwickelte sich Ammoniak. Wurden die genannten Verbindungen im festen Zustande mit Natriumamalgam zusammengebracht, so trat keine bemerkenswerthe Erscheinung ein. Aus diesen Versuchen schliefst Braun, dafs das Ammoniak in jenen Verbindungen nicht als Ammonium oder dessen Oxyd fungirt und dafs, wie es scheint, keine Vertretung des Wasserstoffs durch Kobalt stattfindet, da sich sonst entweder ein Ammoniumamalgam oder ein Kobaltammoniumamalgam oder endlich ein Azodikobalticoniumamalgam hätte abscheiden müssen. Das Natriumamalgam übte nur eine reducirende Wirkung auf die Verbindungen aus. — Bezüglich der Constitution der Kobaltaminverbindung ist Braun mit Claus (1), Gibbs und Genth (2) der Ansicht, dafs kein substituirtes Ammonium in diesen Verbindungen anzunehmen sei; es sei vielmehr seiner Anschauung zufolge das Ammoniak mit dem Kobalt zu einem dreiatomigen Radicale verbunden. Braun stellt allgemein die Sätze auf: dafs die Kobaltaminbasen als Radical die Verbindung von ein und mehreren Atomen Ammoniak mit 2 At. Kobalt enthalten, und dafs die Basicität dieser Verbindungen sich nach der Atomigkeit des darin enthaltenen Kobalts richtet (3).

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 313. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 242. — (3) Vgl. auch Schiff, Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 357 und Braun, daselbst CXXVII, 373.

Bezüglich der von C. Bödeker (1) über die Constitution der Kobalt-Ammoniumverbindungen entwickelten Ansichten, wie auch der, von O. Hesse (2) für die von Künzel (3) durch die Einwirkung von schwefliger Säure auf Kobaltaminbasen erhaltenen Salze, gegebenen Constitutionsformeln verweisen wir auf die Abhandlungen.

G. vom Rath (4) beschrieb blaue monoklinometrische Krystalle — Combinationen $\infty P . 0P . (P\infty), +2P\infty$, mit dem Verhältnifs der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe = 0,74538 : 1 : 0,50604, dem Winkel der geneigten Axen = 75°7′ und den Neigungen $\infty P : \infty P$ im klinodiagonalen Hauptschnitt = 108°28′, $0P : \infty P$ = 102°2′, $0P : (P\infty)$ = 153°56′, $0P : +2P\infty$ = 116°25′ —, welche sich aus einer wässerigen Lösung von, vermuthlich kalihaltigem, kohlens. Nickeloxydul in Selensäure neben kleinen Krystallen von derselben Färbung abgeschieden hatten. Nach der Analyse der letzteren Krystalle wurden auch jene krystallographisch beschriebenen zuerst für NiO, $SeO_3 + 5HO$ gehalten, später aber (5) als kalihaltig erkannt; sie haben, wie ähnliche Form, so auch ohne Zweifel ähnliche Zusammensetzung wie die schwefels. Doppelsalze MeO, SO_3 + KO, $SO_3 + 6HO$. Nickel.

Nach F. Field (6) erhält man basisch-schwefels. Kupferoxyd 3CuO, CuO, SO_3, 4HO, als glänzend grünes Pulver, wenn man eine kleine Menge Kali zu einem grofsen Ueberschufs schwefels. Kupferoxydes bringt, einige Zeit lang kocht und den entstandenen Niederschlag völlig auswascht. Brochantit von Acandallo (Chili), vom spec. Gew. 3,81, zeigte die ähnliche Zusammensetzung wie das vorhergehende Salz. Wendet man statt der Kalilauge Kupferverbindungen.

(1) Ammoniak- und Ammoniumverbindungen, organische und anorganische, von C. Bödeker, Göttingen 1862; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 56; Rép. chim. pure IV, 411. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 224; Rép. chim. pure IV, 339. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 243. — (4) Pogg. Ann. CXV, 487. — (5) Pogg. Ann. CXVI, 364. — (6) Phil. Mag. [4] XXIV, 123; Instit. 1862, 381.

Kupferverbindungen.

unterchlorigs. Kalk oder Natron an, so fällt, je nach der Dauer des Kochens, $3CuO, CuCl, 4HO$ oder $3CuO, CuCl, 6HO$. Die Zusammensetzung des von Berthier (1) analysirten Atakamits von Cobija stimmt nahe mit der letzteren Formel überein. Fügt man Kalilauge zu einer überschüssigen Lösung von salpeters. Kupferoxyd, so fällt das basische Salz $CuO, NO_5 + 3CuOHO$, während unterchlorigs. Salze die Verbindung $3CuO, CuCl, 4HO$ abscheiden. Bringt man in der Kälte einen Ueberschufs von Kalilauge zu einem Kupfersalz, so fällt blafsblaues Hydrat, welches bei 49° heller wird und bei 100° sein Hydratwasser verliert. Löst man in der Kälte Kupfer und chlors. Kali in Salzsäure, so wird aus der Flüssigkeit durch Kalilauge sofort schwarzes Oxyd gefällt.

E. Millon (2) hat Mittheilungen über eine eigenthümliche Aeufserung der Affinität gemacht. Läfst man auf eine Lösung von weins. Kupferoxydkali Chlor einwirken, so wird das Kupferoxyd bald reducirt und es bildet sich eine neue, Kupferoxydul haltende Verbindung; später bildet sich selbst freies Oxydul. Setzt man der Kupferlösung unterchlorigs. Kalk, -Natron oder -Kali zu, so tritt dieselbe Reaction ein. Am besten verfährt man folgendermafsen. Zu der in einem Becherglase befindlichen Kupferlösung fügt man etwa den fünften Theil ihres Volums einer concentrirten Lösung von unterchlorigs. Natron, wartet bis sich ein gelber Körper abscheidet, rührt stark um und filtrirt. Das blaue Filtrat versetzt man von Neuem mit unterchlorigs. Natron, worauf eine neue Menge des gelben Körpers entsteht, welche Behandlung man so oft wiederholt, als sich noch ein gelber Niederschlag bildet. Werden die bemerkten Vorsichtsmafsregeln vernachlässigt, so entsteht der gelbe Körper entweder gar nicht oder

(1) Rammelsberg's Handw. I, 55. — (2) Compt. rend. LV, 513; J. pharm. [3] XLII, 380; im Ausz. Instit. 1862, 344; Rép. chim. pure IV, 401; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 609; Chem. Centr. 1863, 255; J. pr. Chem. LXXXIX, 243.

Kupferverbindungen.

nicht im Zustande der Reinheit. Wendet man eine zu grofse Menge unterchlorigs. Natron an, so verschwindet der gelbe Körper in einem bläulichen Producte, welches hauptsächlich aus oxals. Kupferoxyd besteht; bei weiterer Vermehrung des unterchlorigs. Natrons entwickelt sich Sauerstoffgas und es scheidet sich schwarzes Kupferoxyd ab. Der erwähnte gelbe Körper besteht aus 1 Aeq. ameisens. Kupferoxydul und 1 Aeq. kohlens. Natron. In Folge der Bildung dieses Körpers wird auch freies Kupferoxydul abgeschieden. Diese eigenthümliche Reaction kommt nicht der Weinsäure allein zu, man kann sie ersetzen durch Citronensäure und Benzoësäure, ja selbst durch Zucker oder Glycerin. Sie erfolgt dann gewöhnlich langsamer als bei der Weinsäure, mitunter mufs man zum Sieden erhitzen, und es entsteht oft das Kupferoxydul leichter, als der gelbe Körper.

F. Field (1) glaubt, dafs die bei der Verhüttung gewisser kiesiger Kupfererze in einem gewissen Stadium erhaltenen, von den Hüttenleuten Regulus genannten Schmelzproducte, welche wesentlich aus Kupfer, Eisen und Schwefel bestehen und für ein Gemenge von Sulfureten beider Metalle gehalten werden, bestimmte chemische Verbindungen seien, denen je nach dem Kupfergehalt die Formel $nCu_2S + Fe_2S_3 + FeS + 2Fe_2S$ zukomme.

Quecksilber u. Verbindungen desselben.

H. Ludwig (2) empfiehlt zur Bereitung der grauen Quecksilbersalbe die Anwendung von fein zertheiltem Quecksilber, wie man es bei der Reduction einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul durch schweflige Säure erhält.

Zur Prüfung des im Handel vorkommenden Einfach-Jodquecksilbers auf einen Gehalt an Zweifach-Jodquecksilber empfiehlt W. H. Squire (3), dasselbe mit Anilin

(1) Chem. Soc. J. XV, 125; J. pr. Chem. LXXXVIII, 381. — (2) Arch. pharm. [2] CX, 1. — (3) Vgl. die S. 71 angef. Abhandl.

Quecksilber und Verbindungen desselben.

zu erhitzen, wodurch bei Anwesenheit von Jodid die bekannte Magentafarbe entsteht, während reines Jodür keine Färbung veranlaſst.

J. Holmes (1) hat zwei Doppelverbindungen von Einfach-Chlorquecksilber und Chlorammonium dargestellt. Die Verbindung 9 HgCl, NH_4Cl krystallisirt beim Abkühlen einer Lösung von 25 Th. Zweifach-Chlorquecksilber und 1 Th. Chlorammonium in Chlorwasserstoffsäure. Wird die Lösung dieses Salzes mit einem groſsen Ueberschuſs von Chlorwasserstoffsäure behandelt, oder wird in dieser Säure ein Gemenge von 3 Aeq. Zweifach-Chlorquecksilber auf 1 Aeq. Chlorammonium gelöst, so erhält man das Salz 3 HgCl, NH_4Cl, 4 HO.

Nach einer Angabe Bonsdorff's (2) löst sich Einfach-Chlorquecksilber in verdünntem wässerigem Platinchlorid, worauf sich beim Erkalten nicht weiter untersuchte Krystalle abscheiden. V. Schwarzenbach (3) fand bei Wiederholung dieses Versuchs, daſs bei der genannten Einwirkung das Einfach-Chlorquecksilber sich schon bei 50° schwärzt, ohne daſs, selbst beim Kochen, scheinbar seine Masse verändert wird. Das Filtrat von diesem Rückstand, welcher aus unzersetztem Quecksilbersalz und fein zertheiltem Platin besteht, liefert farblose, seideglänzende, vierseitige Nadeln, welche häufig an beiden Enden spitz zulaufen, und meist in glatte, breite Büschel zusammenlaufen. Am Lichte werden sie rosenroth und lassen beim Erhitzen Platinschwamm in Form der Krystalle zurück; ihre weingeistige Lösung zersetzt sich beim Sieden unter Abscheidung des ganzen Platingehaltes. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $PtCl_2 + 2 Hg_2Cl$.

(1) Chem. News V, 351; Rép. chim. pure IV, 418; Chem. Centr. 1863, 271. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., III, 778. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 21.

Quecksilber und Verbindungen desselben.

V. Schwarzenbach (1) hat das Verhalten der Salzbilder zum weifsen Quecksilberpräcipitat ($HgCl + HgNH_2$) untersucht. Bei der Behandlung desselben mit Chlorgas oder mit gesättigtem Chlorwasser wird unter Freiwerden des Stickstoffs alles Quecksilber in Chlorid verwandelt. Ebenso scheidet Brom oder weingeistige Bromlösung unter Erhitzung den Stickstoffgehalt des Präcipitates aus; die Bildung von Bromstickstoff findet dabei niemals statt. Uebergiefst man ein Gemenge von Jod und weifsem Präcipitat (2) mit Weingeist, so bildet sich zuerst Quecksilberjodid, nach einiger Zeit explodirt aber das Gemenge mit großer Heftigkeit. Das trockene Gemenge der beiden Körper explodirt niemals, selbst nicht beim Reiben oder unter dem Hammer, bildet aber unter den letzteren Bedingungen dennoch Quecksilberoxyd. Wird das feingeriebene Gemenge mit Weingeist übergossen, so erfolgt die Explosion sehr bald. Es findet dabei die Bildung von Jodstickstoff (oder Jodimid) statt. Da sich die drei Salzbilder gegen den weifsen Präcipitat so verhalten wie gegen Ammoniak, so hält Schwarzenbach diese Thatsachen für eine Bestätigung der Wagner'schen Ansicht bezüglich der Constitution des weifsen Präcipitats (3), nach welcher derselbe als Hg, H_2, N, HgCl betrachtet werden mufs. — Wird weifser Präcipitat, $HgCl + HgNH_2$, mit einer wässerigen Lösung von Cyanplatinkalium gekocht, so scheidet sich nach Schwarzenbach (4) allmälig die bekannte gelbe, unlösliche Verbindung $HgNH_2 + HgCl + 2HgO$ aus und die überstehende Flüssigkeit liefert beim Verdunsten metallglänzende, das Licht roth und cantharidengrün reflectirende Krystalle von Cyanplatinammonium, $PtCy + NH_4Cy$, nach der Gleichung $2(HgCl + HgNH_2) + PtCy$,

(1) Chem. Centr. 1862, 750. — (2) Bezüglich der Einwirkung von Jod auf weifsen Präcipitat vgl. auch die ausführlichere Abhandlung Schwarzenbach's in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 27. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 497. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 26.

Quecksilber und Verbindungen desselben.

$KCy + 2HO = PtCy, NH_4Cy + HgNH_2, HgCl, 2HgO + KCl$. Die Lösung der Krystalle in Wasser oder in Weingeist röthet schwach Lackmus.

Es ist bekannt, dafs eine geringe Menge von Schwefelwasserstoff aus den meisten Quecksilberoxydsalzen eine weifse Verbindung von Schwefelquecksilber und unzersetztem Salz fällt, und dafs nur aus der Lösung des Cyanquecksilbers auch ungenügende Mengen von Schwefelwasserstoff reines schwarzes Schwefelquecksilber abscheiden. Nach R. Palm (1) sind nun die Erscheinungen, welche bei der Enwirkung des Schwefelwasserstoffs auf eine Lösung von essigs. Quecksilberoxyd eintreten, ganz eigenthümlicher Art. In einer mäfsig concentrirten Lösung des genannten Salzes bringt eine ungenügende Menge von Schwefelwasserstoff einen weifsen oder grauen, beim Umschütteln wieder verschwindenden Niederschlag hervor; während in einer concentrirten Lösung des essigs. Salzes erst durch einen reichlichen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser ein voluminöser, grauer, beim Absetzen weifs und krystallinisch werdender Niederschlag abgeschieden wird. Bei dieser Reaction wird das gebildete Schwefelquecksilber im Anfang von dem essigs. Salze gelöst, bis ein Uebermafs des ersteren vorhanden ist, worauf eine Verbindung desselben mit essigs. Quecksilberoxyd sich als ein weifses, krystallinisches Pulver abscheidet, das durch überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser gänzlich in Schwefelquecksilber umgewandelt werden kann. Das krystallinische *essigs. Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber*, $HgS + HgO, C_4H_3O_3$, kann auch dargestellt werden durch so lange fortgesetztes Eintragen kleiner Portionen frisch gefällten feuchten Schwefelquecksilbers in eine concentrirte, erwärmte Lösung von essigs. Quecksilberoxyd, als dabei das schwarze Schwefelquecksilber noch weifs zu werden und krystallinische Form an-

(1) Pharm. Zeitschr. f. Rufsland I, 120, 149, 188, 218, 249; Chem. Centr. 1863, 118, 121, 175, 227.

zunehmen vermag. Das nach mehrstündigem Stehen aus der Flüssigkeit entfernte Salz wird mit Alkohol abgespült und zwischen Fliefspapier getrocknet. Es besteht aus mikroscopischen, häufig an den Ecken abgestumpften quadratischen Täfelchen, welche theils durchsichtig, theils durchscheinend und leicht zerreiblich sind und erst nach längerer Zeit an der Luft durch Säureverlust oberflächlich in ein gelbes basisches Salz verwandelt werden. Man erhält die Verbindung in durchscheinenden, biegsamen, perlglänzenden, äufserst dünnen, rechtwinkeligen Täfelchen, wenn man eine concentrirte filtrirte Lösung von Schwefelquecksilber in essigs. Quecksilberoxyd, mit einem gleichen Vol. Alkohol von 90° und etwas starker Essigsäure gemischt, an einem kühlen, dunklen Orte 2 bis 3 Tage der Ruhe überläfst. Die Verbindung löst sich in 12 Th. warmen Wassers; beim Sieden tritt Zersetzung ein, es scheidet sich schwarzes Schwefelquecksilber und basisch-essigs. Salz ab. Alkohol wie auch Aether wirken in der Kälte fast nicht auf das Salz ein, aber in der Siedhitze wird demselben fast alle Essigsäure entzogen. Um die Reactionen der Verbindung kennen zu lernen, bedient man sich am bequemsten einer Lösung von frisch gefälltem Schwefelquecksilber in einer Lösung von essigs. Quecksilberoxyd. Chlorwasserstoffsäure und die löslichen Chloride bringen, so lange noch Schwefelquecksilber in Lösung vorhanden, einen weifsen Niederschlag $2HgS + HgCl$ hervor; Jodwasserstoffsäure und die Jodalkalien fällen gelblichrothes $2HgS + HgJ$; Bromwasserstoffsäure und die Bromalkalien gelbliches $2HgS + HgBr$; Salpetersäure und salpeters. Alkalien weifses $2HgS + HgO, NO_5$; Schwefelsäure und schwefels. Alkalien weifses $HgS + 2(HgO, SO_3)$. Die Zusammensetzung der Verbindungen, welche durch Phosphorsäure und phosphors. Alkalien, wie auch durch neutrale und zweifach-kohlens. Alkalien gefällt werden, ist nicht bestimmt worden; Chromsäure und chroms. Alkalien bewirken einen ocherfarbenen

Quecksilber und Verbindungen desselben.

Quecksilber und Verbindungen desselben.

Niederschlag, $HgS + 2(HgO, CrO_3)$. Dieses *chroms. Quecksilberoxyd - Schwefelquecksilber* läfst sich bequem darstellen durch 3- bis 4stündige Digestion von frisch gefälltem HgS mit einer überschüssigen Lösung von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Chromsäure. Um Zersetzung zu vermeiden, darf man die Verbindung nicht zu lange auswaschen und beim Trocknen keine zu hohe Temperatur (nicht über 30°) anwenden. Von den schwächeren Säuren wird die Verbindung nicht angegriffen; Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure scheiden die Chromsäure ab und bilden weifse Verbindungen. Alkalilösungen färben das ocherfarbene Salz orange und schwärzen es allmälig; Ammoniakflüssigkeit bildet damit schnell ein schwarzes Pulver. Durch Reiben, Schlagen und Erhitzen explodirt das chroms. Quecksilberoxyd - Schwefelquecksilber äufserst heftig. — Wird krystallinisches essigs. Quecksilberoxyd - Schwefelquecksilber in 2 Th. Wasser suspendirt, unter schnellem Umrühren mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. versetzt, so wird das Salz Anfangs gelb, und setzt sich dann als ein orangefarbenes Krystallpulver zu Boden, welches, noch unter der Flüssigkeit befindlich, aus kleinen metallglänzenden Flitterchen besteht, nach dem Abwaschen mit Alkohol von 85 pC. und Trocknen aber ein amorphes orangefarbenes Pulver bildet. Die Analyse dieser Verbindung ergab Zahlen, aus welchen sich annähernd die Formel $2HgS, HgH_2N + HgO, C_4H_3O_3$ berechnen läfst. Mit starken Säuren behandelt, ergab die Verbindung weifse Körper, in der überstehenden Flüssigkeit läfst sich Ammoniak nachweisen. Schwefelwasserstoff zersetzt sie vollkommen; in der über dem HgS befindlichen Flüssigkeit ist essigs. Ammoniak enthalten. Wasser, Alkohol und Aether entziehen der Substanz selbst beim Sieden Nichts. Kalilauge mit der Verbindung zum Sieden erhitzt, machte kein Ammoniak frei; beim Sieden derselben mit der Lösung eines alkalischen Sulfurets wurde reichlich Ammoniakgas entwickelt. — Bei der Einwirkung

von Schwefelwasserstoffwasser auf eine Lösung von ameisens. Quecksilberoxyd finden analoge Erscheinungen statt wie beim essigs. Quecksilberoxyd. Das entstehende weifse krystallinische *ameisens. Quecksilberoxyd-Schwefelquecksilber* ist jedoch sehr veränderlich, schon nach einigen Stunden schwärzt es sich unter Entwickelung von Kohlensäure. — Palm hat aufser den erwähnten weifsen Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit Quecksilbersalzen eine zweite, rothe Modification derselben kennen gelehrt. Wird nämlich sublimirter, sehr fein präparirter Zinnober mit einer überschüssigen Lösung von Quecksilberchlorid unter häufigem Umschütteln 4 bis 6 Stunden in der Wärme digerirt, so erhält man ein ziegelrothes Pulver, welches eine Verbindung von Zinnober mit Quecksilberchlorid, $2 HgS + HgCl$ ist. Durch Behandeln mit Kalilauge wird sie geschwärzt; entzieht man diesem schwarzen Körper durch Cyanwasserstoffsäure alles Quecksilberoxyd, so bleibt alsdann schwarzes Schwefelquecksilber ungelöst zurück. Wie das Quecksilberchlorid, so bilden auch die übrigen Quecksilbersalze, welche mit dem frisch gefällten Schwefelquecksilber Verbindungen eingehen, Doppelsalze. Palm hat die Verbindungen des Zinnobers mit Quecksilberjodid und mit Quecksilberbromid, mit salpeters.-, schwefels.- und essigs. Quecksilberoxyd dargestellt. Mit Ausnahme der Verbindung mit schwefels. Quecksilberoxyd sind dieselben amorph; sie besitzen ein fahleres Roth als der Zinnober, nur die Jodidverbindung ist feuriger orangeroth.

Quecksilber und Verbindungen desselben.

Silber.

Ueber die Zustände, in denen das Silber bei der Reduction seiner Salze auf nassem Wege auftritt, sind von H. Vogel (1) Untersuchungen veröffentlicht worden. Bei der Einwirkung der Metalle und des galvanischen Stroms

(1) Berl. acad. Ber. 1862, 289; Pogg. Ann. CXVI, 289; CXVII, 316; J. pr. Chem. LXXXVI, 321; Dingl. pol. J. CLXVII, 123; Chem. Centr. 1862, 513.

Silber. auf Silbersalzlösungen (salpeters.-, schwefels.- oder essigs. Silberoxyd) werden schwarze und graue Niederschläge von metallischem Silber abgeschieden. Der schwarze Niederschlag erschien unter dem Mikroscop (bei 360facher Vergröſserung) als ein Haufwerk feiner Nadeln, die sich bei genauerer Betrachtung als federförmige Gestalten, wie sie das natürliche Silber öfter zeigt, ergaben. Das graue Silber zeigte dieselben Formen, nur gröſser und schöner ausgebildet; man konnte oft den sechsstrahligen Stern bemerken, welchen das regelmäſsig baumförmige Silber und Kupfer gewöhnlich zeigen und beobachten, daſs derselbe aus parallel an einander gereihten Octaëdern und Combinationen von Octaëdern und Dodekaëdern bestand. Die schwarzen Silbermassen wurden durch Drücken mit einem Glasstab glänzend silberweiſs und ändern theils freiwillig, theils durch verdünnte Schwefelsäure. Salpetersäure oder Essigsäure ihre Farbe schnell in Grau um, ohne dabei eine Formenveränderung zu erleiden. Die einmal grau gewordenen Massen werden durch kein Mittel wieder schwarz. — Festes Chlor-, Brom- und Jodsilber liefern bei der Einwirkung von Metallen und des galvanischen Stroms Silbermassen, welche getrocknet graue, matte, poröse, lockere Stücke bilden. Unter dem Mikroscop betrachtet, bestehen diese Massen aus einzelnen Körnern von verschiedener Gröſse, von denen manche der gröſseren unvollkommene vier- und sechsseitige Umrisse zeigen. Vogel nennt solche Silbermassen zum Unterschied von dem krystallisirten, regelmäſsig baumförmigen Silber : körnig-pulveriges Silber; bei der Wirkung von Zink auf eine Lösung von Chlorsilber in Ammoniak erhält man eine Masse, welche aus den beiden genannten Formen besteht. — Bei den bisher erwähnten Fällen blieb die Reduction auf eine Stelle, nämlich auf den Ort des eingetauchten Metalls beschränkt; wir betrachten jetzt diejenigen Verhältnisse, bei denen die Reduction durch die ganze Masse des festen oder gelösten Silbersalzes vor

sich geht. Mischt man Silberoxydlösungen mit Lösungen von schwefels. Eisenoxydul, so erhält man einen theilweise glänzenden, grauen Niederschlag, welcher aus körnig-pulverigem Silber besteht. Vogel beobachtete auch hier und da regelmäfsige Sechsecke, zum Theil mit abgestumpften Kanten und Dreiecke, offenbar Theile von regulären Octaëdern und Combinationen derselben mit Dodekaëdern (1). Bei der Reduction der Silbersalze durch organische Substanzen wird das Silber entweder als körnig-pulverige Masse, oder als ein glänzender Spiegel, oder in beiden Formen zugleich abgeschieden. Kocht man eine Lösung von essigs. Silberoxyd, so wird das Silber zum Theil reducirt; ein Theil scheidet sich als Spiegelsilber, ein anderer als dunkelgraues, körnig-pulveriges Silber ab. Eine Lösung von Pyrogallussäure mit einigen Tropfen salpeters. Silberoxydlösung versetzt, läfst einen grauschwarzen Niederschlag von körnig-pulverigem Silber fallen. Dasselbe bildet einen Hauptbestandtheil der photographischen Negativbilder. Eine Lösung von 1 Th. Milchzucker in 10 Th. Wasser scheidet beim Kochen mit einigen Tropfen Silberoxydsalzlösung eine sehr geringe Menge von körnig-pulverigem Silber ab; energischer ist die Wirkung des Milchzuckers auf eine ammoniakalische Lösung der Silberoxydsalze. Enthält dieselbe möglichst wenig überschüssiges Ammoniak, so setzt sie einen dünnen, oft flockigen Spiegel ab und läfst allmälig einen schwarzgrauen Niederschlag von körnig-pulverigem Silber fallen; eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Silberlösung reducirt sich mit Milchzucker viel schwieriger, liefert entweder keinen oder doch äufserst schwachen Spiegel und sehr dunkel gefärbtes körnig-pulveriges Silber. Noch energischer ist die reducirende Wirkung des Milchzuckers bei Gegenwart

(1) Vgl. G. Rose, Pogg. Ann. LXXV, 340.

Silber. von Aetzkali oder Aetznatron. Die von Liebig (1) vorgeschlagene Versilberungsflüssigkeit färbt sich nach dem Versetzen mit $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ einer 10procentigen Milchzuckerlösung schon in der Kälte schnell gelb, braun, endlich schwarz und setzt (falls die Glaswände rein sind) einen schönen festhaftenden Silberspiegel, daneben aber auch eine beträchtliche Menge hellgrau gefärbtes, körnig-pulveriges Silber ab; bei 50 bis 55° ist die Reduction in einigen Minuten beendigt. Zerreibt man den Spiegel durch Drücken mit dem Daumen, so zeigen die zerrissenen Ränder unter dem Mikroscop einen zackigen Bruch, an dem man nicht selten grade, sich unter Winkeln von 90 oder 120° schneidende Linien bemerkt. Durch Benetzen mit Salpetersäure wird der Spiegel locker, nimmt eine matte, graue Farbe an, zerfällt und löst sich endlich auf. Die auf der Glasseite des Spiegels sich zuweilen zeigenden Flecken sind zum Theil durch organische Substanzen mehr oder weniger dunkel gefärbtes, körnig-pulveriges Silber. Auf Chlorsilber wirkt Milchzucker für sich allein nicht; eine Mischung desselben mit Kali- oder Natronlauge bewirkt aber beim Erwärmen mit festem Chlorsilber eine schnelle Reduction; das Chlorsilber färbt sich dabei grau. Ein oberflächlich vollständig reducirt erscheinendes Stück enthält im Innern oft noch einen weifsen Kern, der von der äufseren Hülle von körnig-pulverigem Silber durch einen violetten, mit Ammoniak unter Ausscheidung von körnigpulverigem Silber grau werdenden Saum von Silberchlorür getrennt ist. Ammoniakalische Lösungen von Chlorsilber reduciren sich unter sonst gleichen Umständen viel schwieriger als Silberoxydlösungen und geben hierbei keinen oder doch nur einen sehr schwachen Spiegel und viel dunkel gefärbtes, körnig-pulveriges Silber. Bei der Wirkung von Weinsäure oder von Rautenöl auf eine ammo-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1856, 800.

niakalische Silbersalzlösung scheidet sich das Silber ebenfalls theils als Spiegel, theils als graue, pulverige Masse aus. Die mit Hülfe von ätherischen Oelen dargestellten Spiegel zeigen nicht selten braune Flecken, die von einer harzartigen Substanz herrühren. Bezüglich der von Vogel erörterten Ansichten über die Frage, warum bei den beschriebenen Reductionserscheinungen das Silber sich entweder als Spiegelsilber oder als regelmäſsig baumförmige oder als körnig-pulverige Masse abscheide, verweisen wir auf die Abhandlung und heben hier nur hervor, daſs nach Vogel das Spiegelsilber und regelmäſsig baumförmige Silber bei den besprochenen Processen Producte einer vollständigen Reduction sind; das körnig-pulverige Silber dagegen ist ein secundäres Product einer unvollständigen Reduction, entstanden durch im statu nascenti erfolgte Zersetzung von im festen Zustande sich ausscheidendem, freiem oder gebundenem Silberoxydul oder eines demselben analogen Haloïdsalzes. Silber.

E. Lenssen (1) hat Mittheilungen über in Silberschlacken enthaltene Silberoxydulverbindungen gemacht. Bei dem Zusammenschmelzen eines aus Schwefelsilber, Schwefelzink und Schwefeleisen bestehenden Niederschlags mit Salpeter und kohlens. Natron wurde nach dem Zerschlagen des Tiegels über dem Silberregulus eine olivenfarbene Kruste gefunden, auf deren Oberfläche sich ein feines lachsfarbenes Mehl ausgeschieden hatte. Erstere erwies sich als ein Gemenge verschiedener Substanzen, letzteres als eine Zink-Eisenoxyd-Silberoxydulverbindung von der Formel $Fe_2O_3 + Ag_2O + 7ZnO$, also eine jener Verbindungen des Silberoxyduls mit den Basen R_2O_3, auf welche H. Rose (2) zuerst aufmerksam gemacht hat. Silberoxydulverbindungen.

Setzt man zu der Lösung von 1 Grm. salpeters. Silberoxyd in 15 Grm. Wasser 1,156 Grm. reines Natron- Silberoxydverbindungen.

(1) J. pr. Chem. LXXXV, 96; Rép. chim. pure IV, 459; Rép. chim. appliquée IV, 228. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 252.

Silberoxydverbindungen.

hydrat in 20 Th. Wasser gelöst und fügt alsdann bis zur Lösung des gefällten Silberoxyds tropfenweise Ammoniak hinzu, so überzieht sich, nach H. Vogel (1), beim Verdunsten die Flüssigkeit mit einer glänzenden, violetten, am Lichte dunkel werdenden Haut von krystallisirtem Silberoxyd. Unter dem Mikroscop beobachtet, bestand diese Masse aus Kreuzen, und aus drei-, vier- und sechsstrahligen Sternen, welche dem regulären System anzugehören scheinen. Die Lösung scheidet nach einigen Wochen kein Oxyd mehr aus, an dessen Stelle erscheinen durchsichtige, citrongelbe Nadeln von krystallisirtem kohlens. Silberoxyd. Diese Krystalle sind weniger schön ausgebildet, als die Silberoxydkrystalle. Vogel beobachtete lange keulenförmige Nadeln, deren stumpferes Ende oft durch zwei Flächen zugeschärft war, die einen Winkel von 120° mit einander bildeten; langgezogene, regelmäfsig sechsseitige Tafeln; rhombenförmige Tafeln, deren stumpfer Winkel 120° betrug; fadenförmige Gestalten und sich unter Winkeln von 120° kreuzende Tafeln. Aufserdem wurden Rhomboëder beobachtet, welche sich am Häufigsten bilden, wenn sich das kohlens. Salz aus einer rein ammoniakalischen Silberoxydlösung abscheidet. Der Winkel dieser Rhomboëder kommt dem Kalkspathwinkel sehr nahe. Neben diesen Rhomboëdern sieht man regelmäfsige dreiseitige Tafeln, die jedenfalls Rhomboëderabschnitte sind. Die Krystalle polarisiren das Licht. Am Lichte behalten sie ihre gelbe Farbe nicht lange, sondern färben sich grau; die so veränderten Krystalle werden durch Salzsäure violett, ein Beweis, dafs durch das Licht eine Reduction zu Silberoxydul stattgefunden hat. Mit Kalilauge werden sie unter Abscheidung von Silberoxyd braun, ebenso beim Erhitzen auf 200°. Faraday (2) giebt an,

(1) Berl. acad. Ber. 1862, 545; J. pr. Chem. LXXXVII, 288; Chem. Centr. 1863, 9. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., III, 593.

dafs Er durch Verdunsten einer ammoniakalischen Silberoxydlösung Silberoxydul erhalten habe. Die von Faraday gefundene Zusammensetzung (108 Ag und 5,4 O) beweist jedoch, wie Vogel bemerkt, dafs dies sog. Oxydul ein Gemenge von Oxydul und Oxyd ist, das seinen Oxydulgehalt jedenfalls dem Einflusse des Lichtes verdankt. Silberoxydverbindungen.

Fresenius und Neubauer (1) haben gefunden, dafs die Niederschläge, welche in einer neutralen Lösung von salpeters. Silberoxyd sowohl durch Phosphordampf als durch Phosphorwasserstoff entstehen und bezüglich deren Zusammensetzung widersprechende Angaben vorliegen, beide Phosphor enthalten. Der durch Phosphordampf gebildete ergab 94,73 pC. Ag und 5,27 pC. P, während die Formel PAg_5 94,57 pC. Ag und 5,43 pC. P verlangt. Fresenius und Neubauer halten jedoch, ohne über die Natur dieses Niederschlags zu entscheiden, für wahrscheinlich, dafs derselbe ein Gemenge von Phosphorsilber und Silber ist, da ungefähr $^1/_3$ des eingeleiteten Phosphors als Phosphorsäure in Lösung bleibt.

Eine Platinplatte, welche T. L. Phipson (2) etwa 2 Monate lang der Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure bei mäfsiger Wärme ausgesetzt gelassen hatte, zeigte eine vollkommen krystallinische Oberfläche, welche, wie es unter geeigneter Vergröfserung sich erwies, aus zahllosen octaëdrischen und tetraëdrischen Schüppchen bestand (3). — A. Noble (4) hat beim Kochen von Platinstückchen mit dem Gemisch der genannten Säuren eine ähnliche Veränderung der Oberfläche jener beobachtet. Platin.

Bezüglich einer Abhandlung von C. Aubel (5), in welcher Derselbe mittheilt, dafs es Ihm gelungen sei, im

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 340. — (2) Chem. News V, 144. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 261. — (4) Chem. News V, 168. — (5) Dingl. pol. J. CLXV, 278.

Platin. Brennpunkte einer Düse eines Eisenhohofens auf einer Unterlage von Kohle Platin zu schmelzen; wie bezüglich der, von W. Heraeus (1) anläfslich dieser Abhandlung veröffentlichten Bemerkungen über das Schmelzen des Platins mit Kohle, verweisen wir auf die Citate.

J. Lang (2) hat verschiedene Doppelsalze des Platinchlorürs beschrieben. *Chlorbaryum-Platinchlorür*, BaCl + PtCl + 3HO, erhält man durch Sättigen einer salzs. Lösung von Platinchlorür mit kohlens. Baryt. Beim freiwilligen Verdunsten der dunkelrothen Lösung krystallisirt zuerst Chlorbaryum, dann das Doppelsalz in luftbeständigen, vierseitigen, dunkelrothen Prismen, welche leicht in Wasser und nur sehr wenig in 93procentigem Weingeist löslich sind; bei 100° scheint das Salz nur 2 At. Wasser abzugeben; mit Ammoniak vermischt, giebt die Lösung das Magnus'sche grüne Salz (3). Beim Versetzen einer Lösung von Kaliumplatinchlorür mit salpeters. Silberoxyd scheidet sich *Chlorsilber-Platinchlorür*, AgCl + PtCl, als hellrother Niederschlag aus. Es ist unlöslich in Wasser, schwärzt sich am Licht und giebt an warme Salzsäure seinen ganzen Platingehalt ab. Ammoniak zieht Anfangs Chlorsilber aus unter Rücklassung eines gelben Körpers, der sich allmälig in gröfseren Mengen Ammoniaks zu einer farblosen Flüssigkeit löst, welche verdunstet, ein gelbes Pulver und farblose Prismen hinterläfst. Das gelbe Pulver entsteht auch bei der Abkühlung der kochenden Lösung des Doppelsalzes in Ammoniak, wenn letzteres in hinreichender Menge angewendet wurde, sonst bleibt ein braunrother, unlöslicher Rückstand. Das der vorigen Verbindung analog darzustellende und derselben äufserlich ähnliche *Chlorblei-Platinchlorür*, PbCl + PtCl, ist unlöslich

(1) Dingl. pol. J. CLXVII, 132. — (2) J. pr. Chem. LXXXVI, 126; Chem. Centr. 1862, 672. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 5. Aufl., III, 741.

in kaltem Wasser, durch kochendes Wasser wird es zersetzt.

Den Bericht über eine Untersuchung von Gibbs (1) über die Platinmetalle verschieben wir, bis uns mit dem Schlufs derselben die Abhandlung vollständig vorliegt. Platinmetalle.

C. F. Chandler (2) hat ein neues Metall im gediegenen Platin von Rogue River in Oregon entdeckt. Das nur wenige Gramme betragende Platin wurde, um die Unreinigkeiten zu entfernen, mit Chlorwasserstoffsäure digerirt und darauf die so erhaltene Lösung dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse unterworfen. Durch Schwefelwasserstoff entstand ein brauner Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von chlors. Kali leicht in Chlorwasserstoffsäure auflöste. In dieser Lösung erzeugte metallisches Zink einen Niederschlag, welcher unter gleichen Umständen erhaltenem metallischem Zinn glich; er löste sich leicht in warmer Chlorwasserstoffsäure. Die Lösung wirkte aber nicht auf Quecksilberchloridlösung ein und setzte beim Erkalten eine geringe Menge kleiner Krystalle ab. Das Chlorid dieses Metalls ist also dadurch vom Zinnchlorür verschieden, dafs es Quecksilberchlorid nicht zu Chlorür reducirt, und dafs es in der Kälte nur wenig löslich ist. Chandler hält es für wahrscheinlich, dafs das von Ihm beobachtete Metall mit dem von Genth (3) unter Platinerzkörnern aus Californien aufgefundenen identisch sei.

(1) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 341; Chem. News VII, 61, 73, 97. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 351; Phil. Mag. [4] XXIV, 168; Chem. News VI, 30; Pogg. Ann. CXVII, 190; J. pr. Chem. LXXXVIII, 191; Chem. Centr. 1862, 559; Instit. 1862, 308; Rép. chim. pure IV, 409. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 389.

Organische Chemie.

Allgemeines.

Rogojski (1) hat seine Ansichten über die Principien einer rationellen Classification der unzerlegbaren Körper und der organischen Verbindungen veröffentlicht, A. R. Newlands (2) Mittheilungen gemacht über die Construction von Tabellen, welche die Zusammensetzung und gegenseitigen Beziehungen der organischen Verbindungen zeigen. Betrachtungen über die Verwandtschaft der mehraffinen Atome hat Butlerow (3) dargelegt. Wir müssen auf diese Abhandlungen verweisen, deren Inhalt in kürzerem Auszuge wieder zu geben nicht wohl gelingt.

Cyanverbindungen. Blausäure.

Trockenes salzs. Gas wirkt, nach Versuchen von A. Berthold (4), auf wasserfreie Blausäure nicht ein; mit rauchender Salzsäure mischt sie sich auch beim Schütteln nicht, aber plötzlich tritt heftige Einwirkung ein unter Abscheidung von Salmiak. Fügt man so viel Alkohol zu, dafs Blausäure und Salzsäure sich mischen, so erfolgt die Zersetzung und Ausscheidung des Salmiaks ganz ruhig.

Cyanquecksilber.

W. P. Dexter (5) hat einige zum Theil schon früher untersuchte Doppelsalze des Cyanquecksilbers analysirt.

(1) Compt. rend. LV, 428. — (2) Chem. Soc. J. XV, 86. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 297. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 63; Chem. Centr. 1862, 784. — (5) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 121 Chem. Centr. 1862, 597.

Für die Verbindungen von Chlornickel und Chlorkobalt mit Cyanquecksilber, für welche Poggiale die Formeln NiCl, HgCy, 6 HO und 2 CoCl, HgCy, 4 HO fand, giebt er die Formeln NiCl, 2 HgCy, 7 HO und CoCl, 2 HgCy, 7 HO; die Desfosses'sche Chlorkaliumverbindung (mit nur 1 At. Wasser) ist KCl, 2 HgCy + 2HO, das (nach Poggiale nur 4 At. Wasser enthaltende) Doppelsalz mit Chlorbaryum ist BaCl, 2 HgCy + 6HO. Letzteres zeigt indessen keine constante Zusammensetzung, sofern es, wie Dexter vermuthet, eine wechselnde (nicht chemisch verbundene) Menge von Cyanquecksilber einschliefst. Für das Doppelsalz mit chroms. Kali, welches nach Rammelsberg wasserfrei ist, findet Er die Formel 2 (KO, CrO_3), 3 HgCy, HO. Das Cyanquecksilber bildet auch Doppelsalze mit Chloriden von der Formel R_2Cl_3; die Verbindung mit Eisenchlorid hat die Zusammensetzung Fe_2Cl_3, 4 HgCy, 7 HO.

Die Bildung von Ferrocyankalium in einer wässerigen Lösung von Ferridcyankalium findet nach Beobachtungen von Kirmayer, welche A. Vogel (1) mittheilt, nur in solchen Lösungen statt, welche dem Lichte ausgesetzt sind, gleichgültig, ob bei Zutritt oder Abschlufs der Luft. Ferridcyankalium.

W. J. Wonfor (2) beobachtete, wie früher schon Bolley (3), in einer zur galvanischen Verkupferung benutzten Flüssigkeit nach mehrmonatlichem Stehen die Bildung von krystallisirtem Kaliumeisenkupfercyanür, für welches Er nach seiner Analyse die Formel (3 KCy, 2 FeCy, 2 Cu_2Cy) + 10 HO (Bolley fand 8 HO) berechnet. Die Krystalle sind nach W. H. Miller Combinationen des Würfels und des Octaëders. Der Winkel der angrenzenden Würfelflächen ist 90°, der der angrenzenden Octaëder- Kaliumeisenkupfercyanür.

(1) N. Jahrb Pharm. XVIII, 340. — (2) Chem. Soc. J. XV, 357; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 681; Chem. Centr. 1862, 895; J. pr. Chem. LXXXVIII, 483. — (3) Jahresber. f. 1858, 234.

flächen 70°30′, der Winkel der Würfelflächen zu den Octaëderflächen 54°44′.

Säuren u. dahin Gehöriges. Einbasische org. Säuren.

Nach dem Vorgang Gerhardt's wird allgemein angenommen, daſs die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Natronsalz einer einbasischen organischen Säure, der Essigsäure z. B., nach den Gleichungen : $3 C_4H_3NaO_4 + PO_2Cl_3 = 3 C_4H_3O_2Cl + 3 NaO, PO_5$ und $6 C_4H_3NaO_4 + PO_2Cl_3 = 3 C_8H_6O_6 + 3 NaCl + 3 NaO, PO_5$ stattfinde, daſs also dreibasisch-phosphors. Natron sich neben Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid bilde. Geuther (1) hat gezeigt, daſs hierbei nicht dreibasische Phosphorsäure, sondern einbasische Metaphosphorsäure entsteht und daſs demgemäſs der Proceſs nach den Gleichungen : $3 C_4H_3NaO_4 + PO_2Cl_3 = C_4H_3O_2Cl + C_8H_6O_6 + 2 NaCl + NaO, PO_5$ und $4 C_4H_3NaO_4 + PO_2Cl_3 = 2 C_8H_6O_6 + 3 NaCl + NaO, PO_5$ verläuft. Werden statt 4 Aeq. des Salzes 6 Aeq. angewendet, so bleiben stets zwei Aeq. unverändert. Befreit man die wässerige Lösung des (auf 160° erhitzten) Rückstandes von der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf essigs. Natron durch wiederholtes Schütteln mit verdünntem Alkohol von dem ganzen Chlornatriumgehalt, so erhält man eine schwachsauer reagirende wässerige Lösung von phosphors. Natron, welche über Schwefelsäure gummiartig eintrocknet. Das daraus bereitete Silbersalz, AgO, PO_5, ist weiſs, löslich in überschüssigem Natronsalz, bei 100° weich, bei 120° halb geschmolzen. Der im Rückstand bleibende Chlorgehalt entspricht den von Geuther gegebenen Gleichungen. Wie das essigs. Natron verhält sich auch der essigs. Baryt; es ensteht hierbei ebenfalls metaphosphors. Baryt. Erwärmt man 3 Aeq. (10 Th.) Barythydrat mit etwas mehr als 1 Aeq. (6 Th.) Phosphoroxychlorid, so findet nur unvollständige Zersetzung des letz-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 113; Göttinger Anzeigen 1862, 228; J. pr. Chem. LXXXVIII, 252; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 472; Chem. Centr. 1862, 808.

teren statt. Es entwickelt sich Salzsäure und der Rückstand enthält (neben unverändertem Barythydrat) phosphors. Baryt, $2BaO, HO, PO_5$, dessen Lösung ein gelbes Silbersalz liefert. Geuther hebt hervor, dafs die Bildung der Metaphosphorsäure aus Phosphoroxychlorid bei diesen Umsetzungen darauf hinweise, dafs letzteres die von H. Rose aufgestellte Formel $3PCl_5 + 2PO_5$ habe.

H. E. Roscoe (1) hat seine Untersuchungen über die Zusammensetzung wässeriger Säuren von constantem Siedepunkt (2) auch auf die Ameisensäure (und Essigsäure) ausgedehnt. Er zeigt durch eine Reihe von Versuchen, dafs wässerige Ameisensäure, welche 77,5 Gewichtstheile Säure auf 22,5 Gewichtstheile Wasser enthält, keine Veränderung ihrer Zusammensetzung durch Destillation unter einem Druck von 760^{mm} Quecksilber erleidet und bei der constanten Temperatur $107^0,1$ siedet; und dafs alle Mischungen, welche mehr Säure oder mehr Wasser enthalten, als dem eben angegebenen Verhältnifs entspricht, bei der Destillation unter den genannten Umständen zuletzt diesen nämlichen constanten Siedepunkt und jene constante Zusammensetzung erreichen. Unter höherem Druck wird die Zusammensetzung dieser wässerigen Säure eine andere. Unter einem Druck von 1830^{mm} Quecksilber enthält die rückständige Flüssigkeit 83,2 pC. reiner Säure auf 16,8 pC. Wasser und siedet ohne Veränderung bei $134^0,6$. Säure von 80 pC. siedet unter dem Druck von 1350^{mm} Quecksilber constant bei $124^0,1$. Die Ameisensäure hat demnach kein Hydrat, welches, nach einfachem Atomverhältnifs zusammengesetzt, constanten Siedepunkt besitzt. Irgend eine Mischung der Säure mit Wasser wird (ähnlich wie die früher untersuchten Säuren) unter einem bestimmten Druck

Ameisensäure.

(1) Chem. Soc. J. XV, 270; Ann. Ch. Pharm. CXXV, 319; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVIII, 183; Chem. Centr. 1862, 883; Rép. chim. pure V, 317. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 68; f. 1861, 147.

ohne Aenderung der Zusammensetzung und somit bei constanter Temperatur destilliren.

Thioformylsäure.

W. J. Hurst (1) hat einige weitere Versuche angestellt über die Bildung und Zusammensetzung des von Limpricht (2) für Thioformylsäure gehaltenen, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ameisens. Blei entstehenden Körpers. Bei der Einwirkung von trockener Ameisensäure auf Fünffach-Schwefelphosphor bildet sich keine Spur dieses Körpers. Das bei 101° siedende Gemisch entwickelt langsam Schwefelwasserstoff; beim Erhitzen unter einem Druck von drei Atmosphären bildet sich neben viel Schwefelwasserstoff auch Kohlenoxydgas, während die schwefelfreie rückständige Flüssigkeit bei 101° destillirt. Auch bei der Destillation von ameisens. Blei mit Fünffach-Schwefelphosphor entsteht keine Thioformylsäure. Durch Zersetzung von ameisens. Blei mittelst Schwefelwasserstoff in hoher Temperatur bildet sich der krystallinische Körper, aber nur in sehr geringer Menge; aus 15 Kilogrm. Bleisalz wurden nur 3 Grm. erhalten. Derselbe bildet, aus heißer Ameisensäure umkrystallisirt, lange weiße Nadeln, welche bei 120° schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren. Die trockene Substanz riecht nur schwach, die Lösung in Ameisensäure entwickelt einen penetranten Schwefelgeruch. Die alkoholische Lösung ist neutral, sie wird nicht gefällt durch Chlorbaryum, giebt aber mit salpeters. Silber einen weißen, in Ammoniak und in heißem Alkohol löslichen Niederschlag. Salzsäure, Schwefelammonium, kohlens. oder ätzendes Kali bewirken keine Zersetzung des Körpers. Die von Hurst ausgeführten Analysen ergaben 27,9 bis 29,2 pC. Kohlenstoff, 4,7 bis 5,2 pC. Wasserstoff und 52,8 bis 58,11 pC. Schwe-

(1) Chem. Soc. J. XV, 278; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 67; Chem. Centr. 1862; 875; J. pr. Chem. LXXXVII, 125; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 679. — (2) Jahresber. f. 1856, 484.

fel, also Zahlen, welche weder unter sich, noch mit der Zusammensetzung der Thioformylsäure übereinstimmen.

H. E. Roscoe (1) hat nachgewiesen, dafs die Annahme, wonach 77procentige Essigsäure = $C_4H_4O_4 + H_2O_2$ die gröfste Dichte besitze und constant bei 104° siede, unrichtig ist. Es existirt nach seinen Versuchen keine wässerige Essigsäure, welche bei constanter Temperatur ohne Aenderung der Zusammensetzung siedet. Essigsäure und Wasser können, in welchem Verhältnifs sie gemischt sein mögen, durch Destillation unter gewöhnlichem wie unter verstärktem Druck in der Art getrennt werden, dafs der Rückstand zuletzt aus Eisessig besteht. Die nachstehenden Bestimmungen des spec. Gewichts wässeriger Essigsäure von einer dem Verhältnifs $C_4H_4O_4 + H_2O_2$ sich nähernden Zusammensetzung zeigen, in Uebereinstimmung mit van Toorn (2), dafs es kein Maximum des spec. Gewichts giebt, welches genau obigem Mischungsverhältnifs zukäme, und dafs Säuren von 76,5 bis 80 pC. dasselbe spec. Gewicht haben. Essigsäure.

Säureprocente	76,5	77,5	79,0	80	98,5	100
Spec. Gew. bei 15,°5	1,0752	1,0754	1,0754	1,0754	1,0597	1,0564.

L. Carius (3) hat einige Bleiverbindungen dargestellt, aus deren Existenz er die Nothwendigkeit der Verdoppelung des Atomgewichts des Bleies folgert. Sie lassen sich betrachten als Verbindungen von essigs. Blei mit Chlor-, Brom- oder Jodblei, oder — und dieser Ansicht giebt Carius den Vorzug — als dem Glycolchloracetin analoge Verbindungen. Sie bilden sich beim Vermischen von frisch gefälltem Chlor-, Brom- oder Jodblei mit essigs. Blei und so viel Essigsäurehydrat, dafs eine dickflüssige, in kurzer Zeit unter Temperaturerhöhung erstarrende Masse entsteht.

(1) In der S. 235 angef. Abhandl. — (2) J. pr. Chem. VI, 171. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 87; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 637; Verhandl. des naturhistorisch-medic. Vereins II, 222; Chem. Centr. 1863, 200; Ann. chim. phys. LXVIII, 207.

Essigsäure. Diese wird entweder durch Pressen von der Essigsäure befreit oder in einem zugeschmolzenen Rohr auf 130 bis 140^0 erhitzt, in welchem Fall man die Verbindung in mikroscopischen Krystallen erhält. Die nämlichen Körper entstehen auch neben essigs. Aethyl (oder einem anderen zusammengesetzten Aether) durch Einwirkung von essigs. Blei auf Haloïdverbindungen der Alkoholradicale. Bei einem Ueberschuſs der letzteren bildet sich neben dem zusammengesetzten Aether nur Chlor-, Brom- oder Jodblei. — *Bleichloracetin*, $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Pb_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}$ oder $C_4H_3PbO_4 + PbCl$, bildet meist sternförmig verwachsene, oft 4 MM. lange monoklinoëdrische Prismen mit den Flächen der negativen Pyramide $\infty P . - P$, häufig mit dem Orthopinakoïd $\infty P \infty$. Die Messungen ergaben : $\infty P : \infty P$ im Hauptschnitt der Klinodiagonale 74°55′5; der Orthodiagonale 105°3′. — P : — P 114°1′5. Es löst sich, wiewohl schwierig, nur in Essigsäure ohne Zersetzung; in Berührung mit Wasser werden die Krystalle undurchsichtig und pulverig, indem sich mit Rücklassung von wenig Chlorblei eine andere (unten erwähnte) Verbindung löst. Das *Bleibromacetin*, $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Pb_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}$, und das *Bleijodacetin*, $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Pb_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\J\end{matrix}$, sind isomorph mit der Chlorverbindung und verhalten sich ganz analog. — Chlor-, Brom- oder Jodblei (1 Mol.) lösen sich mit Leichtigkeit in einer verdünnten oder concentrirten wässerigen Lösung von (3 Mol.) essigs. Blei auf. Verdampft man die mittelst Chlorblei erhaltene Lösung, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer Masse langer seideglänzender Prismen von der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Pb_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix} + 2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Pb\end{matrix}\right\}O_2\right)$ $+ 3\ H_2O_2$. Diese (bei der Behandlung von Bleichloracetin mit Wasser sich lösende) Verbindung läſst sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren; durch Essigsäurehydrat wird sie aber unter Rücklassung von krystallinischem Bleichloracetin zersetzt. Carius deutet noch an,

dafs die Eigenschaft des Chlorbleies, mit essigs. Blei eine in Wasser leicht lösliche Verbindung zu bilden, bei der Abscheidung unlöslicher Bleiverbindungen aus chlorhaltigen Flüssigkeiten benutzt werden könne (1).

H. Gal (2) hat das Verhalten des Essigsäureanhydrids zu Chlor, Brom und Jod untersucht. Beim Einleiten von trockenem Chlorgas in das auf 100° erhitzte Essigsäureanhydrid destillirt ohne Bildung von Chlorwasserstoff in die abgekühlte Vorlage fast reines, bei 55° siedendes Chloracetyl, $C_4H_3O_2Cl$, während in der Retorte krystallisirte, bei 45° schmelzende und bei 187° siedende Monochloressigsäure, $C_4H_3ClO_4$, zurückbleibt, entsprechend der Gleichung: $C_8H_6O_6 + Cl_2 = C_4H_3O_2Cl + C_4H_3ClO_4$. Gal empfiehlt diese Zersetzung als ein Verfahren zur leichten und raschen Bereitung von Monochloressigsäure. Ein Gemenge von 2 Aeq. Brom und 1 Aeq. Essigsäureanhydrid erhitzt sich nach einigen Minuten unter rascher Entfärbung und ohne Bildung von Bromwasserstoff zum Sieden. Bei der Destillation im Kohlensäurestrom erhält man alsdann bei 81° siedendes Bromacetyl, $C_4H_3O_2Br$, während krystallinische Monobromessigsäure in der Retorte bleibt. Jod wirkt unter 200° nicht auf Essigsäureanhydrid ein; in höherer Temperatur verkohlt die Masse unter Bildung von Jodwasserstoff. Trockenes salzs. Gas wirkt bei 100° auf Essigsäureanhydrid energisch ein. Bei fractionirter Destillation erhält man aus dem Product zuerst Chloracetyl und dann bei 120° siedendes Essigsäurehydrat. Die Spaltung erfolgt

Essigsäureanhydrid.

(1) Chlorsilber ist nach Carius in einer Lösung von essigs. Blei so unlöslich wie in Wasser und wird aus einer, selbst sehr concentrirten Lösung von essigs. Blei durch Salzsäure vollständig und völlig rein abgeschieden. — (2) Ausführl. Ann. ch. phys. [3] LXVI, 187; im Ausz. Compt. rend. LIV, 570, 1227; Instit. 1862, 225; Bull. soc. chim. 1862, 49; Rép. chim. pure IV, 178, 301; Ann. Ch. Pharm. CXXII, 374; CXXV, 128; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 228, 407; J. pr. Chem. LXXXVI, 507; LXXXVIII, 488.

also nach der Gleichung : $C_8H_6O_6 + HCl = C_4H_3O_2Cl + C_4H_4O_4$.

Essigs. Jod. P. Schützenberger (1) hat über die im Jahresber. f. 1861, 347 erwähnte, als *essigs. Jod* bezeichnete Verbindung weitere Mittheilung gemacht. Man erhält sie leichter und gefahrloser, als durch Eintragen von Jod in essigs. Chlor, wenn man in 30 Grm. wasserfreier Essigsäure, in welcher 10 bis 15 Grm. Jod suspendirt sind, bei niedriger Temperatur unterchlorigs. Gas einleitet. Im Augenblick, wo das Jod verschwunden ist, entstehen in der noch dunkelgelben Flüssigkeit lange nadelförmige Krystalle, welche bei weiterem Einleiten von unterchloriger Säure unter Freiwerden von Chlor wieder verschwinden. Die farblos gewordene Lösung setzt nun eine grofse Menge körniger, im Lichte rasch braun werdender Krystalle ab, welche durch Waschen mit wasserfreier Essigsäure und Umkrystallisiren aus derselben bei 60° und bei Lichtabschlufs rein erhalten werden. Es bilden sich kurze, farblose Prismen mit glänzenden rhomboïdalen Flächen, welche an der Luft unter Jodabscheidung rasch zerfliefsen und zwischen 100 und 140° explodiren. Die Analyse führte zur Formel $C_{12}H_9JO_{12} = \left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)_3 \\ \overset{'''}{J}\end{matrix}\right\}O_6$. Für die Zersetzung in der Wärme giebt Schützenberger die Gleichung : $C_{12}H_9JO_{12} = 2\,C_2O_4 + C_2H_3J + C_4H_3(C_2H_3)O_4$. Die anfangs bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Jod und wasserfreie Essigsäure entstehenden nadelförmigen Krystalle zersetzen sich schon im leeren Raum oder in einem trockenen Luftstrom unter Rücklassung von essigs. Jod, durch Wasser unter Abscheidung von Jod; in der Wärme explodiren sie unter Bildung von Chlorjod,

(1) Compt. rend. LIV, 1026; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 354; Rép. chim. pure IV, 268; Chem. Centr. 1862, 511; ausführlicher in der Schrift : Thèses présentées à la faculté des sciences de Paris, Strasbourg 1863.

Kohlensäure und essigs. Methyl; mit essigs. Chlor verwandeln sie sich unter Freiwerden von Chlor in essigs. Jod. Schützenberger betrachtet diese Verbindung vorläufig als nach der Formel 2 $C_{12}H_9JO_{12}$ + JCl_3 zusammengesetzt.

Schützenberger (1) hat ferner versucht, essigs. Cyan durch Einwirkung von Chloracetyl auf cyans. Salze darzustellen. Beim Zusammenbringen von Chloracetyl mit cyans. Silber in einem gut abgekühlten Gefäfs entsteht eine trockene pulverige Masse, welche erst über 100° stetig Kohlensäure entwickelt, während eine farblose, stark und stechend riechende, bei 80 bis 85° siedende Flüssigkeit A übergeht; zuletzt destillirt eine ölige, krystallinisch erstarrende Substanz B. Das pulverige Product enthält nach Schützenberger *essigs. Cyan*, $C_4H_3(Cy)O_4$, wahrscheinlich in einer festen Modification. Durch das Erhitzen werde dieses theilweise zu flüssigem essigs. Cyan umgewandelt, theilweise in Kohlensäure und Cyanmethyl zersetzt. Die Flüssigkeit A ist nach ihm eine Mischung von essigs. Cyan und Cyanmethyl, die sich, da sie nahezu bei derselben Temperatur sieden, nicht durch fractionirte Destillation trennen lassen. Bei der Einwirkung von Wasser auf diese Flüssigkeit entwickelt sich in Folge der Zersetzung des essigs. Cyans Kohlensäure; es bildet sich (nach der Gleichung : $C_4H_3(C_2N)O_4 + H_2O_2 = C_2O_4 + C_4H_5NO_2$) Acetamid und das Cyanmethyl kann nun isolirt werden. Das Product B hält Schützenberger für Diacetamid, welches nach der Gleichung : $C_4H_3(C_2N)O_4 + C_4H_4O_4 = C_8H_7NO_4 + C_2O_4$ durch Einwirkung von secundär gegebildeter Essigsäure auf essigs. Cyan entstanden sei. — Das Product der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf cyans. Silber oder cyans. Blei entwickelt beim Erhitzen lebhaft

Essigs. Cyan.

(1) Compt. rend. LIV, 154; Rép. chim. pure IV, 153; Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 271; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 353; Chem. Centr. 1862, 807; ausführlicher in der S. 240 angef. Schrift.

Kohlensäure und gleichzeitig Cyanphenyl, das nach Schützenberger aus benzoës. Cyan, $C_{14}H_5(C_2N)O_4$, analog wie das Cyanmethyl aus essigs. Cyan entsteht.

Cyanacetyl. H. Hübner (1) hat die beiden, im Jahresbericht f. 1861, 437 beschriebenen Modificationen des Cyanacetyls näher untersucht. Sie unterscheiden sich nicht durch ihr chemisches Verhalten, wohl aber durch die Dampfdichte. Auch das krystallisirte Cyanacetyl zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, Schwefelsäure oder Kali in Blausäure und in Essigsäure; mit einer Lösung von salpeters. Silber in einem verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, bilden sich silberglänzende Nadeln von *krystallisirtem* Cyansilber (2). Die Dampfdichte des flüssigen Cyanacetyls entspricht der Formel $C_4H_3O_2$, C_2N (gef. 2,4; ber. 2,3), die des krystallisirten (des Dicyandiacetyls) entspricht der verdoppelten Formel $2(C_4H_3O_2, C_2N)$ (gef. 4,9 bis 5,0; ber. 4,77). Das krystallisirte Cyanacetyl siedet bei 208 bis 209° (nicht bei 170°, wie früher angegeben). Die Cyanide der Säureradicale verhalten sich demnach gegen Wasser oder Kali sehr verschieden von den Cyaniden der Alkoholradicale, sofern bei ersteren der Stickstoff als Cyan, bei letzteren als Ammoniak austritt. Hübner versuchte zur Prüfung einer von Ihm gegebenen Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens die Darstellung des Glycolsäurechlorids, um in diesem die beiden (möglicherweise wie die vertretbaren Wasserstoffatome der Glycolsäure eine Verschiedenheit zeigenden) Chloratome durch Cyan zu ersetzen. Beim Erhitzen von Chloracetyl mit Brom entsteht neben Chlor- und Bromwas-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 315; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 220; Rép. chim. pure V, 333. — (2) Auch Jodsilber erhält man nach Hübner durch Erhitzen von Jodcyan mit einer verdünnten Lösung von salpeters. Silber auf 100° in kleinen, glänzenden, gelben, lichtbeständigen Krystallen, welche unter dem Mikroscop dreieckige Flächen zeigen. Chlorsilber konnte bei Anwendung von festem Chlorcyan nicht krystallisirt erhalten werden.

serstoff vorzugsweise $C_4H_2BrO_2Br$, verunreinigt mit wenig $C_4H_2BrO_2Cl$, als wasserklare, bei 145° siedende Flüssigkeit, welche Kork oder Caoutchouc noch leichter als Chloracetyl zerstört, mit wenig Wasser krystallisirte Bromessigsäure und mit Weingeist den äufserst stechend riechenden Bromessigäther bildet. Erhitzt man diese in Chloroform gelöste Verbindung mit Cyansilber auf 100°, so erzeugt sich wenig eines in langen weifsen Nadeln krystallisirenden Körpers, $C_2H_2(C_2N)C_2O_2$, Br, der mit Wasser auf 120° erhitzt, unter Bildung von Ammoniak (aber nicht von Blausäure) zerfällt. Im Chlormilchsäureäther läfst sich durch Erhitzen mit Cyansilber auf 224° das Chlor nicht durch Cyan ersetzen.

Zur Darstellung von Thiacetsäure erhitzen Kekulé und Linnemann (1) 300 Grm. Fünffach-Schwefelphosphor (2) und 108 Grm. Essigsäurehydrat in einer möglichst genau zur Hälfte damit erfüllten Retorte bis zum Beginn der Einwirkung. Man fängt nur den Theil des Products auf, der durch die bei der Reaction selbst erzeugte Wärme überdestillirt. 650 Grm. Essigsäure und 1800 Grm. Schwefelphosphor geben bei einmaliger Rectification des Products 240 Grm. reine, bei 92 bis 95° siedende, und etwa die gleiche Menge weniger reine, bei 95 bis 110° siedende Thiacetsäure. Erhitzt man, wie dies Ulrich (3) vorschreibt, das Gemenge von Schwefelphosphor und Essigsäure längere Zeit mit aufsteigendem Kühlrohr, so ist die Ausbeute weit geringer, da die Thiacetsäure sich sehr leicht beim Erhitzen mit Schwefelphosphor oder den bei ihrer Darstellung entstehenden phosphorhaltigen Producten, wie auch bei jeder Rectification zersetzt. Thiacetsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 273 (vgl. auch Aethyl- und Acetylbisulfid bei Alkoholen). — (2) Wendet man zur Darstellung des Fünffach-Schwefelphosphors aus amorphem Phosphor und Schwefel statt der Schwefelblumen gepulverten Stangenschwefel an, so erlaubt die weit schwächere Reaction die Bereitung gröfserer Mengen auf einmal. — (3) Jahresber. f. 1859, 355.

Jodpropionsäure.

F. Beilstein (1) hat die durch Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerinsäure entstehende Jodpropionsäure (2), $C_6H_5JO_4$, einer näheren Untersuchung unterworfen. Man erhält sie am einfachsten, indem man die durch Zerlegen des glycerins. Blei's mit Schwefelwasserstoff gebildete Glycerinsäure im Wasserbad bis zum spec. Gew. 1,26 verdampft. Je 52 CC. dieser Flüssigkeit vermischt man in einem Kolben mit 100 Grm. Jodphosphor (in Portionen von $^1/_8$ dieser Menge). Nach vollendeter Einwirkung, die man mit einiger Heftigkeit vor sich gehen läfst, wird der Rückstand mit eiskaltem Wasser gewaschen, bis dasselbe farblos abläuft und dann die Jodpropionsäure ein- oder zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Ihre wässerige Lösung zersetzt sich beim Verdampfen, wefshalb man den Mutterlaugen die Säure am Besten mit alkoholfreiem Aether entzieht. Wendet man hierzu alkoholhaltigen Aether an, so bildet sich der von Beilstein nicht rein erhaltene, bei 180 bis 200° siedende Aether der Jodpropionsäure. Die Salze der Jodpropionsäure zerfallen beim Sieden in Jodmetall und in eine neue Säure, die *Hydracrylsäure*, $C_{24}H_{22}O_{22}$, entsprechend der Gleichung : $4\,C_6H_5JO_4 + 3\,H_2O_2 = C_{24}H_{22}O_{22} + 4\,HJ$. Man erhält sie am Besten durch Digestion von Jodpropionsäure mit überschüssigem Silberoxyd und Verdampfen des mit Schwefelwasserstoff behandelten Filtrats. Es bleibt ein Syrup, gemengt mit feinen Nadeln. Fast alle Salze dieser Säure sind leicht löslich in Wasser. Das Bleisalz, $C_{24}H_{19}Pb_3O_{22}$, bildet eine krystallinische, weifse, zerfliefsliche Masse, welche in Alkohol ganz unlöslich ist. Ueber 120° zerfällt es unter Bildung von Acrylsäure. Das Silbersalz, $C_{24}H_{19}Ag_3O_{22}$, ist flockig, nach dem Trocknen eine dunkel gefärbte amorphe Masse, leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 366; Göttinger Anzeigen 1862, 174; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 225; Chem. Centr. 1862, 822; Bull. soc. chim. 1862, 44. — (2) Jahresber. f. 1861, 668.

Alkohol, fast unlöslich in Aether; es zersetzt sich trocken schon unter 100°. Das Kupfersalz ist ein blaugrüner Firnifs. Unterwirft man hydracryls. Blei (oder kürzer eine concentrirte Lösung des durch Digestion von Jodpropionsäure mit kohlens. Blei erhaltenen Bleisalzes) im Oelbade bei 150 bis 200° der Destillation, so geht Anfangs Wasser, dann ölartige Acrylsäure über, welche durch die Analyse des Bleisalzes, $C_6H_3PbO_4$, als identisch mit der aus Acroleïn dargestellten erkannt wurde. Die Entstehung der Acrylsäure aus der Hydracrylsäure entspricht der Gleichung $C_{24}H_{22}O_{22} = 4 C_6H_4O_4 + 3 H_2O_2$. Trockenes glycerins. Blei liefert bei der Destillation mit Phosphorsuperchlorid neben Phosphoroxychlorür eine flüchtige Chlorverbindung, aus deren Lösung in Alkohol durch Wasser ein chlorhaltiges Oel abgeschieden wird.

A. Claus (1) hat Untersuchungen über Acroleïn und Acrylsäure veröffentlicht. Das Acroleïn (dargestellt durch Destillation von Glycerin mit zweifach-schwefels. Kali nach Hübner und Geuther) (2) zerfällt mit einem Gemisch von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure in Kohlensäure und Ameisensäure, mit Braunstein und Schwefelsäure bildet sich unter starkem Aufschäumen schwarzbraune schwammige Kohle, mit Chlorwasser entsteht ein braunes ölartiges Substitutionsproduct. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. erzeugt nach einigen Tagen eine dunkelbraune, dickflüssige, bei 100° rothe Dämpfe entwickelnde Masse, welche neben Oxalsäure Glycolsäure, $C_4H_4O_6$, enthält. Dieselben Producte liefert rauchende Salpetersäure. Durch directe Einwirkung von Sauerstoff wird das Acroleïn nur theilweise in Disacryl neben wenig Acrylsäure verwandelt. Eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol erhitzt sich beim Zutröpfeln von Acroleïn bis zum Sieden; Säuren scheiden

Acrylsäure u. Acroleïn.

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 117; J. pr. Chem. LXXXVIII, 55; Rép. chim. pure V, 213; Chem. Centr. 1863, 377. — (2) Jahresber. f. 1860, 305.

Acrylsäure u. Acroleïn. dann aus der braunen Lösung einen gelben amorphen Körper ab von schwach sauren Eigenschaften, löslich in Ammoniak, in Natronlauge, Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, leicht schmelzbar und nicht ohne Zersetzung flüchtig. Der Analyse nach besitzt dieser Körper dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Acroleïn. Aus der Analyse des gelben amorphen Natronsalzes (mit 8,5 bis 9,1 pC. Natron) und des flockigen Kalksalzes (mit 7,8 bis 7,7 pC. Kalk) berechnet Claus die Formel $C_{36}H_{23}O_{11}$, HO und bezeichnet den Körper als *Hexacrolsäure*, da er das sechsfache Moleculargewicht des Acroleïns besitzt. Die meisten Salze dieser, auch durch Einwirkung von wässeriger Kalilauge oder von feuchtem Silberoxyd auf Acroleïn entstehenden Säure sind in Wasser unlöslich. Die Acrylsäure erhielt Claus nur auf dem von Redtenbacher angegebenen Wege durch Einwirkung von mit 3 Vol. Wasser vermischtem Acroleïn auf frisch gefälltes Silberoxyd. Nach dem Verschwinden des Acroleïngeruchs erhitzt man zum Sieden, fügt kohlens. Natron bis zur schwach alkalischen Reaction zu und zersetzt die zur Trockne verdampfte Masse mit verdünnter Schwefelsäure. Man filtrirt nun (neben reducirtem Silber bleibt Hexacrolsäure auf dem Filter) und unterwirft das Filtrat der Destillation, wobei die Acrylsäure als farblose, stark saure Flüssigkeit übergeht. Die acryls. Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes leicht löslich in Wasser; alle verlieren bei 100°, das Kalk-, Zink- und Barytsalz schon bei gewöhnlicher Temperatur, einen Theil der Säure unter Bildung von unlöslichem basischem Salz. Man erhält sie am Besten durch Neutralisiren der Säure mit einem kohlensauren Salz; die auch bei Anwendung wasserheller Säure sich gelb färbende Lösung mufs durch Thierkohle entfärbt werden. Das Natronsalz, $C_6H_3NaO_4$, und das Kalisalz, $C_6H_3KO_4$, bilden undeutliche, zerfliefsliche Krystallhäute; das Barytsalz ist gummiartig und bildet erst bei langem Stehen der farblosen Lösung nadelförmige Krystalle; das

Kalksalz, $C_6H_3CaO_4$, bleibt beim Verdampfen in Gruppen von kleinen, dicken, undurchsichtig werdenden Nadeln zurück, welche leicht Säure verlieren. Das Bleisalz, $C_6H_3PbO_4$, krystallisirt aus der heifsen wässerigen Lösung, besser noch beim Verdunsten unter der Luftpumpe in glänzenden, oft $^1/_2$ Zoll langen, sternförmig gruppirten Nadeln; das Zinksalz, $C_6H_3ZnO_4$, bleibt beim Verdampfen in kleinen, in Wasser nur theilweise wieder löslichen Schuppen zurück. Das in kochendem Wasser ziemlich lösliche, leicht reducirbare Silbersalz bildet einen käsigen Niederschlag oder auch lancettförmige Nadeln. Ein Versuch, den Aether der Acrylsäure durch Erhitzen des Bleisalzes mit Jodäthyl darzustellen, hatte nicht den gewünschten Erfolg, da das Bleisalz vor der Einwirkung des Jodäthyls in freie Säure und basisches Salz zerfällt. — Durch Vermischen von Acroleïn mit einer vor längerer Zeit bereiteten wässerigen Lösung von zweifach-schwefligs. Ammoniak erhielt Claus einen gelben, amorphen Körper, aus dessen Analyse er die Formel $C_{12}H_{10}NSO_5$ berechnet. Mit frisch bereitetem saurem schwefligs. Ammoniak liefs sich diese Verbindung nicht wieder erhalten. Acrylsäure u. Acroleïn.

Butters. Kalk zerfällt nach T. L. Phipson (1) durch Oxydation mittelst übermangans. Kali's nahe bei der Siedehitze in Bernsteinsäure und in Essigsäure, und zwar rascher, als nach dem Verfahren von Dessaignes (2) mittelst Salpetersäure. Die Verbindung von Essigsäure mit Buttersäure soll dagegen der oxydirenden Wirkung des übermangans. Kali's widerstehen. Valeriansäure liefert Bernsteinsäure und Valerianessigsäure. Wie die Säuren, so verhalten sich auch die Aethyläther, nur werden sie rascher oxydirt. Buttersäure.

(1) Chem. Soc. J. XV, 141; Chem. News V, 122; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 24; Chem. Centr. 1862, 877; J. pr. Chem. LXXXVIII, 383. — (2) Jahresber. f. 1850, 377.

Brombuttersäure.

Cahours (1) bestätigt in einer vorläufigen Mittheilung die Angaben von Friedel und Machuca (2) bezüglich der Monobrombuttersäure. Der leicht zu erhaltende Aethyläther dieser Säure ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, von stechendem, verdünnt äpfelähnlichem Geruch; er siedet bei 175 bis 178°, hat das spec. Gew. 1,345 bei 12° und verwandelt sich wie die Säure mit Ammoniak neben Bromammonium in einen dem Alanin homologen Körper (3). Die durch Einwirkung von Brom auf Monobrombuttersäure bei 140° erhaltene *Dibrombuttersäure* krystallisirt nach Cahours in farblosen, dünnen Prismen, welche bei 45 bis 48° schmelzen. Sie siedet gegen 230 bis 232° unter theilweiser Zersetzung und verwandelt sich durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit salzs. Gas in den bei 191 bis 193° siedenden, angenehm nach Aepfeln riechenden Aethyläther. Die Salze der Säure sind meist löslich und krystallisirbar.

Buttersäure-Chlor u.-Jod.

Buttersäure-Anhydrid verbindet sich nach P. Schützenberger (4) direct mit unterchloriger Säure bei guter Abkühlung zu einer gelblichen Flüssigkeit, deren Gehalt an Chlor der Formel $C_8H_7O_2, Cl, O_2$ entspricht. Sie verpufft in der Wärme, zerfällt langsam am Licht und verhält sich dem essigs. Chlor ganz ähnlich. Die entsprechende, durch Einwirkung von Brom auf butters. Chlor entstehende Bromverbindung ist farblos und ebenfalls explosiv. — *Butters. Jod*, $3C_8H_7O_2, \overset{'''}{J}, O_6$ entsteht beim Vermischen gleicher Aeq. von Chlorjod und kohlens. Natron, -Kali oder -Zink. Die Masse erhitzt sich und wird teigartig, indem der Geruch des Chlorjods verschwindet. In der Wärme entwickelt sich Kohlensäure und Jod und es destillirt

(1) Compt. rend. LIV, 175; Instit. 1862, 38; Rép. chim. pure IV, 145; Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 74; J. pr. Chem. LXXXVIII, 53; Chem. Centr. 1862, 805. — (2) Jahresber. f. 1861, 454, 461. — (3) Vgl. auch die Angaben von Schneider, Jahresber. f. 1861, 459. — (4) In der S. 240 angef. Schrift.

eine Flüssigkeit von den Eigenschaften des butters. Propyls; bei überschüssigem Chlorjod entsteht aufserdem ein mit grüner Flamme brennender Körper, der Chlorpropyl, C_6H_5Cl, zu sein scheint. Durch Lösungsmittel läfst sich das butters. Jod von dem Chlornatrium nicht trennen, sofern mit Wasser ein Gemenge von Jod, Jodsäure und Buttersäure, mit Alkohol auch butters. Aethyl entsteht. Vermischt man butters. Chlor nach und nach mit Jod, so entwickelt sich Chlor, während sich ein weifser Niederschlag von butters. Jod erzeugt. Besser ist es, in das mit Jod gemengte Buttersäure-Anhydrid unterchlorige Säure zu leiten, bis das Jod verschwunden ist. Der gebildete flockige Niederschlag krystallisirt, bei 60° in Essigsäureanhydrid gelöst, in feinen weifsen Nadeln. In der Wärme zerfällt das butters. Jod rasch in Jod, Kohlensäure und butters. Propyl; am Licht ist es unveränderlich.

Die Valeriansäure verhält sich nach Cahours (1) bei der Einwirkung von Brom bei 140 bis 150° wie die Buttersäure. Es entsteht eine flüssige, bromhaltige Säure, welche ohne merkliche Zersetzung zwischen 226 und 230° siedet und sich leicht ätherificirt. Der Siedepunkt des Aethers liegt zwischen 190 und 194°. Bei der Einwirkung der Säure auf eine alkoholische Lösung von Ammoniak entstehe neben Bromammonium die dem Alanin homologe Aminsäure, welche mit Säuren wie mit Metalloxyden krystallisirbare Verbindungen bilde. Valeriansäure.

Friedel (2) überzeugte sich, dafs das Valeral, $C_{10}H_{10}O_2$, durch Behandlung mit Natriumamalgam in Amylalkohol umgewandelt wird, sich also in dieser Beziehung den anderen Aldehyden anschliefst. Valeral.

Beim mehrstündigen Erhitzen von 3 Th. Brom und 2 Th. Capronsäure auf 140 bis 145° entsteht nach Ca- Capronsäure.

(1) In der S. 248 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. LV, 53 (vgl. auch Aceton bei Alkoholen).

hours (1) eine bei etwa 240° siedende, weniger unangenehm als die ursprüngliche Säure riechende Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Kali oder Silberoxyd in Leucinsäure, $C_{12}H_{12}O_6$, durch Ammoniak in Leucin umgewandelt wird.

Oenanthylsäure. Die Oenanthylsäure verwandelt sich nach Cahours (2) beim Erhitzen mit 2 Aeq. Brom in *Monobromönanthylsäure*, $C_{14}H_{13}BrO_4$, welche die Consistenz eines fetten Oels besitzt und unter theilweiser Zersetzung bei etwa 250° siedet.

Rautenöl. C. Harbordt (3) hat nachgewiesen, dafs der Hauptbestandtheil des Rautenöls mit der Formel $C_{22}H_{22}O_2 = C_{20}H_{19}O_2, C_2H_3$, Methylcaprinol ist, also den gemischten Ketonen und nicht den Aldehyden angehört. Der bei 228° siedende Theil des Rautenöls ergab bei der Analyse der Formel $C_{24}H_{24}O_2$ entsprechende Zahlen; die hieraus bereitete Verbindung mit saurem schwefligs. Ammoniak lieferte jedoch, mit kohlens. Natron destillirt, einen Körper, der nach Analyse und Dampfdichte (gef. 6,03) die Formel $C_{22}H_{22}O_2$ hat. Durch Oxydationsmittel bildeten sich daraus (neben Oxalsäure) Caprinsäure, Caprylsäure und auch niedrigere Glieder der Essigsäurereihe, aber keine Säure mit 22 Aeq. Kohlenstoff. Eine Verbindung mit Ammoniak geht das Rautenöl nicht ein.

Benzoësäure. Benzoësäureanhydrid absorbirt nach H. Gal (4) im Sonnenlicht trockenes Chlorgas ohne Bildung von Chlorwasserstoff. Es entsteht hierbei Chlorbenzoyl und wahrscheinlich auch Monochlorbenzoësäure, welche bei Gegenwart von überschüssigem Chlor in chlorreichere Producte übergeht, die durch Destillation von dem Chlorbenzoyl nicht getrennt werden können. Beim Erhitzen von 1 Aeq.

(1) In der S. 248 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. LIV, 506; Rép. chim. pure IV, 183; Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 79; J. pr. Chem. LXXXVIII, 53; Chem. Centr. 1862, 806. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 293; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 525; Rép. chim. pure V, 139. — (4) In der S. 239 angef. Abhandl.

Benzoësäureanhydrid mit 2 Aeq. Brom auf 150° wird das Brom vollständig absorbirt. Aus dem nach Brombenzoyl riechenden Product läfst sich die wahrscheinlich ebenfalls vorhandene Brombenzoësäure nicht isoliren. Benzoësäure.

Bezüglich der, schon im Jahresbericht f. 1861, 349 vorläufig erwähnten, durch Einwirkung von Chlorjod auf benzoës. Natron entstehenden Producte hat Schützenberger (1) einige weitere Angaben veröffentlicht. Der bei 185° siedende Theil des in Kali unlöslichen Oels ist *Jodphenyl* oder *Monojodbenzol*, $C_{12}H_5J$. Es ist eine röthliche, dem Benzol ähnlich riechende, in Alkohol lösliche Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,69 und der Dampfdichte 7,02 (gef. 7,36). Mit Natrium erhitzt liefert es neben Benzol und Kohle einen festen, flüchtigen Kohlenwasserstoff, vielleicht Phenyl. Der feste, bei 250° siedende Körper ist *Dijodbenzol*, $C_{12}H_4J_2$, welches sich aus Aether oder Alkohol in perlmutterglänzenden, dem Naphtalin ähnlichen Blättern absetzt. Es ist unlöslich in Wasser, schmilzt bei 122°, erstarrt wieder krystallinisch und sublimirt leicht. Das gegen 300° siedende, von Dijodbenzol nicht gut zu befreiende Oel hält Schützenberger für benzoës. Phenyl, sofern es durch alkoholische Kalilösung in Benzoësäure und in Phenylalkohol zerfällt.

Nitro- und Brom-Benzoësäure.

Ein Gemenge gleicher Aeq. von nitrobenzoës. Natron und Chlorjod erhitzt sich nach Schützenberger und Sengenwald (2), indem der Geruch des Chlorjods verschwindet. Beim weiteren Erhitzen der Masse auf dem Sandbad entwickelt sich Kohlensäure und der Rückstand enthält alsdann neben Kochsalz, freiem Jod und Nitrobenzoësäure ein ölartiges Gemenge von bei 290° siedendem Monojodnitrobenzol, $C_{12}H_4(NO_4)J$, und wenig eines kry-

(1) In der S. 240 angef. Schrift. — (2) Compt. rend. LIV, 197; Instit. 1862, 42; Rép. chim. pure IV, 144; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 373; J. pr. Chem. LXXXVIII, 5; Chem. Centr. 1862, 804; auch in der S. 240 angef. Schrift.

stallisirbaren Körpers, der wahrscheinlich Dijodnitrobenzol ist. Das Monojodnitrobenzol ist flüssig, gelb, nach Bittermandelöl riechend, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. — Ein Gemenge gleicher Aeq. von brombenzoës. Natron und Chlorjod entwickelt bei der trockenen Destillation Kohlensäure, Jod, Brombenzoësäure und ein in Wasser und wässerigen Alkalien unlösliches Oel, welches neben Monojodbenzol einen bei etwa 300° siedenden Körper enthält. Dieser zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Brombenzoësäure und in Phenylalkohol und wird demnach von Schützenberger und Sengenwald für brombenzoës. Phenyl, $C_{14}H_4(C_{12}H_5)BrO_4$ gehalten.

Sulfochlorbenzoësäure.

Nach R. Otto (1) erhält man die Sulfochlorbenzoësäure durch Behandlung von getrockneter Monochlorbenzoësäure (die mit Leichtigkeit durch Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kali auf Benzoësäure entsteht) mit wasserfreier Schwefelsäure, bis sich eine dickflüssige Masse gebildet hat. Letztere vermischt man mit etwas gewöhnlicher Schwefelsäure und erwärmt gelinde, bis beim Verdünnen mit Wasser nur noch wenig unzersetzte Chlorbenzoësäure abgeschieden wird. Die verdünnte Lösung wird dann nach 24stündigem Stehen mit kohlens. Blei gesättigt und das Filtrat verdampft, wo sich zuerst neutrales sulfochlorbenzoës. Blei, $C_{14}H_3ClPb_2S_2O_{10} + 6HO$, in concentrisch gruppirten, seideglänzenden Nadeln absetzt. Bei weiterem Verdampfen erhält man ein körniges oder rindenförmiges Salz (wahrscheinlich ein Gemenge von neutralem und saurem Salz), zuletzt bleibt ein nicht krystallisirbarer Syrup. Die durch Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff gewonnene *Sulfochlorbenzoësäure* ist leicht in Alkohol, Aether und Wasser löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in langen, weifsen, was-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 216; Chem. Centr. 1862, 953.

serhaltigen Nadeln. Das neutrale Kalisalz, $C_{14}H_3ClK_2S_2O_{10}$ + 6 HO, bildet in Wasser und in Alkohol leichtlösliche kleine Nadeln, welche bei 120° wasserfrei werden. Das saure Kalisalz, $C_{14}H_4ClKS_2O_{10}$ + 3 HO, krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten, etwas weniger löslichen Nadeln. Das saure Kalksalz, $C_{14}H_4ClCaS_2O_{10}$ + 3 HO, schiefst aus heifsem verdünntem Alkohol in grofsen, dem Kupfervitriol ähnlichen Krystallen an. Das neutrale Barytsalz, $C_{14}H_3ClBa_2S_2O_{10}$ + 4 HO, bildet undeutliche Rinden, das saure Salz, $C_{14}H_4ClBaS_2O_{10}$ + 4 HO, solide, wohlausgebildete oder wawellitähnliche oder auch körnige Krystalle. Das Amid, $C_{14}H_3Cl(S_2O_4)(NH_2)_2O_2$, wird erhalten durch Zersetzung des Chlorürs der Sulfochlorbenzoësäure mit weingeistigem Ammoniak; es ist leicht löslich in absolutem Alkohol und in Aether und bildet gelbliche Krystallkörner. Durch Behandlung der weingeistigen Lösung der Sulfochlorbenzoësäure wurde statt des Aethers ein in weifsen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, dessen Analyse (mit Ausnahme des Wasserstoffs) der Formel $C_{16}H_7ClS_2O_{12}$ entspricht. Analog wie aus der Sulfobenzoësäure durch Destillation mit Phosphorsuperchlorid das Chlorür der Monochlorbenzoësäure entsteht, so bildet sich aus Sulfochlorbenzoësäure das *Dichlorbenzoylchlorür* als dickes, gelbes, eigenthümlich aromatisch riechendes Oel, aus welchem durch Zersetzung mit Kali die bei 170° schmelzende, in lockeren weifsen Nadeln krystallisirende *Dichlorbenzoësäure*, $C_{14}H_4Cl_2O_4$, entsteht; durch Natriumamalgam können derselben beide Chloratome entzogen werden. Dichlorbenzoës. Baryt, $C_{14}H_3Cl_2BaO_4$ (mit 2 oder 3 HO), krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Nadeln. — Erhitzt man die durch Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Chlorbenzoësäure erhaltene Masse längere Zeit mit gewöhnlicher Schwefelsäure, so erhält man unter Entwickelung von Kohlenoxyd ein Gemenge der Sulfosäure $C_{14}H_5ClS_2O_{10}$ mit der Disulfosäure $C_{12}H_5ClS_4O_{12}$.

Sulfochlorbenzoësäure.

Benzoësäure, Hippursäure.

R. Otto (1) hat ferner einige, durch Substitution aus der Benzoësäure und Hippursäure hervorgehende Verbindungen untersucht. Versetzt man ein Gemisch von 1 Th. Hippursäure und 6 bis 9 Th. Salzsäure in kleinen Portionen mit 2 bis 3 Th. chlors. Kali, bis nach anfänglichem Schäumen in gelinder Wärme die Reaction beendet ist, erhitzt dann zum Sieden und läfst erkalten, so scheidet sich eine ölige, gelblich gefärbte Masse aus, welche aus einem Gemenge von Mono- und Dichlorhippursäure besteht, deren relatives Verhältnifs theils von der Menge des angewendeten chlors. Kali's, theils von der Temperatur bei der Einwirkung abhängig ist. Man trennt beide Säuren entweder durch Auskochen mit Wasser, wo sich vorzugsweise Monochlorhippursäure löst, oder durch wiederholtes Umkrystallisiren der beim Neutralisiren mit Kalkmilch entstehenden Kalksalze. Die *Monochlorhippursäure*, $C_{18}H_8ClNO_6$, durch Eintrocknen der mit Thierkohle entfärbten weingeistigen Lösung erhalten, ist eine gelbliche, zähe, geruchlose, sauer reagirende Masse, welche in siedendem Wasser schmilzt und sich löst, in kaltem Wasser aber so gut wie unlöslich und mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mischbar ist. Die Lösung in ätzenden Alkalien färbt sich beim Erhitzen braun. Das Kali- und Natronsalz sind nicht oder schwierig krystallisirbar; das saure Natronsalz, $C_{18}H_7ClNaNO_6 + C_{18}H_8ClNO_6 + HO$, krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. Das Kalksalz, $C_{18}H_7ClCaNO_6 + 4HO$, schiefst aus Weingeist in kleinen glänzenden Schuppen an. Das Silbersalz ist ein weifser, aus der wässerigen Lösung undeutlich krystallisirender Niederschlag. Das Bleisalz, $C_{18}H_7ClPbNO_6$, schmilzt bei 100 bis 120° und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in concentrisch gruppirten Nadeln. Die der einfach gechlorten Säure

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 129; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 420; Chem. Centr. 1862, 641; Rép. chim. pure IV, 460.

sehr ähnliche *Dichlorhippursäure*, $C_{18}H_7Cl_2NO_6$, bildet beim Stehen an der Luft oder unter Wasser eine weiche, körnig-krystallinische, in der Wärme zerfliefsende Masse, welche bei 60° aromatisch, terpentinartig riecht. Das Natronsalz, $C_{18}H_6Cl_2NaNO_6 + 2HO$, bildet weiche, warzige, in Wasser, Weingeist und Säuren leicht lösliche Krystalle. Das Kalksalz, $C_{18}H_6Cl_2CaNO_6$, krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 60° aus verdünnter Lösung in Nadeln (mit 9 oder 10 HO), in höherer Temperatur in harten weifsen Krusten (mit 5 HO). Das *Barytsalz*, $C_{18}H_6Cl_2BaNO_6 + 3HO$, krystallisirt ebenfalls in Nadeln; das Silbersalz, $C_{18}H_6Cl_2AgNO_6$, ist ein weifser, aus heifsem Wasser in blumenkohlartigen Krystallen sich absetzender Niederschlag. Das durch kalte Fällung entstehende neutrale Bleisalz, $C_{18}H_6Cl_2PbNO_6 + 4HO$, setzt sich aus der wässerigen Lösung in Warzen ab; ein basisches Bleisalz, $4C_{18}H_6Cl_2NPbO_6, 2PbO + 12HO$, kann dem Niederschlag, der sich in der Siedehitze aus Dichlorhippursäure und essigs. Blei bildet, durch kochenden absoluten Alkohol entzogen werden. Der Aethyläther, $C_{18}H_6Cl_2(C_4H_5)NO_6$, entsteht durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Säure mit salzs. Gas und ist ein gelbliches, schweres, in Wasser kaum lösliches Oel. Ein Kalksalz von der Formel $C_{36}H_{13}Ca_2Cl_3N_2O_6 + 10HO$ erhielt Otto durch Krystallisation eines Gemisches von mono- und dichlorhippurs. Kalk in kugelig gruppirten Nadeln; durch Fällung mit salpeters. Silber wurde daraus ein entsprechend zusammengesetztes Silbersalz gewonnen. Bei mehrstündigem Kochen mit concentrirter Salzsäure zerfällt die gechlorte Hippursäure in Glycocoll und in Mono- oder Dichlorbenzoësäure. Ein Gemenge beider, wie es aus einem Gemisch von einfach- und zweifach-gechlorter Hippursäure erhalten wird, trennt man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder durch partielle Fällung mit Bleizucker. Die so gewonnene *Monochlorbenzoësäure*, $C_{14}H_5ClO_4$, krystallisirt aus heifsem Wasser leicht in weifsen deut-

Benzoësäure, Hippursäure. lichen Nadeln (als Unterschied von der aus Sulfobenzoylchlorid entstehenden Säure); sie schmilzt bei 127 bis 128°, sublimirt in dünnen Blättchen, giebt mit Eisenchlorid einen gelblichen Niederschlag und wird durch Alkalien in der Siedehitze nicht zersetzt; beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Salicylsäure. Das Barytsalz, $C_{14}H_4ClBaO_4 + 4HO$, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farblosen, glänzenden, in heifsem Wasser leicht löslichen Nadeln. Die durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure entstehende *Nitromonochlorbenzoësäure* ist wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich und krystallisirt in weifsen, bei 205° (?) schmelzenden Nadeln. Das Silbersalz, $C_{14}H_3ClAg(NO_4)O_4$, ist ein weifser, aus heifsem Wasser in platten Krystallen anschiefsender Niederschlag. Die *Dichlorbenzoësäure*, $C_{14}H_4Cl_2O_4$, gleicht in den Eigenschaften der einfach gechlorten Säure; sie ist etwas schwerer löslich in Wasser, schmilzt bei 196°,5 bis 197° und sublimirt ebenfalls unzersetzt. Das Barytsalz, $C_{14}H_3Cl_2BaO_4 + 3HO$, krystallisirt in kugelig oder büschelförmig vereinigten Nadeln oder auch in harten Warzen und Rinden, das leichter lösliche Kalksalz, $C_{14}H_3Cl_2CaO_4 + 2HO$, in harten warzenförmigen Krystallen; das Silbersalz, $C_{14}H_3Cl_2AgO_4$, krystallisirt aus heifsem Wasser in blumenkohlähnlichen Formen. Die *Nitrodichlorbenzoësäure* ist ein gelbliches, auch bei längerem Stehen nicht erstarrendes Oel. — Die aus gechlorter Hippursäure entstehenden Chlorbenzoësäuren verwandeln sich in heifs gesättigter wässeriger Lösung durch Einwirkung von überschüssigem Natriumamalgam in eine Säure von der Formel $C_{14}H_6O_4$. Diese Säure ist verschieden von der eigentlichen Benzoësäure aus Harz- oder Hippursäure; sie besitzt dagegen alle Eigenschaften der Salylsäure (1) oder der Säure aus Benzalanin (2). Sie ist weit löslicher in Wasser als die

(1) Jahresber. f. 1860, 289, 295. — (2) Jahresber. f. 1861, 418.

gewöhnliche Benzoësäure und krystallisirt nicht in platten Nadeln, sondern in kleinen weifsen, aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Körnern. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt der ungelöste Antheil zu einem gelblichen klaren Oel und die erkaltende Lösung wird stets milchig trübe und erst bei eintretender Krystallisation wieder klar; der Schmelzpunkt liegt bei 114 bis 115°. Das Kalksalz, $C_{14}H_5CaO_4 + 3HO$, ist weit löslicher als das der gewöhnlichen Benzoësäure und krystallisirt in ansehnlichen Rinden oder Körnern, nicht in atlasglänzenden Nadeln. Diese letztere Form nimmt das Kalksalz jedoch an, wenn man die Säure vorher sublimirt, wobei sich weder die Löslichkeit noch die Form der Säure selbst ändert. Das Kalksalz der aus Benzalanin bereiteten Säure krystallisirt dagegen stets, auch nach wiederholter Sublimation, in kleinen Körnern oder Rinden. Das durch Fällung oder durch Digestion der Säure mit kohlens. Silber dargestellte Silbersalz, $C_{14}H_5AgO_4 + 6HO$, krystallisirt aus heifsem Wasser in grofsen glänzenden Blättern. Die Sulfobenzoësäure, durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf (aus Chlorhippursäure bereiteter) Benzoësäure erhalten, gleicht im Aeufseren der aus gewöhnlicher Benzoësäure gewonnenen, ebenso das saure Barytsalz, $C_{14}H_5BaS_2O_{10} + 3HO$, und das saure Kalisalz, $C_{14}H_5KS_2O_{10} + 5HO$. Die aus dieser Sulfobenzoësäure (durch Destillation mit Phosphorsuperchlorid und Zersetzung des dabei entstandenen Chlorbenzoylchlorürs) gewonnene Chlorbenzoësäure bildet eine schneeweifse krystallinische Masse, welche nicht unter Wasser, für sich aber bei 137° schmilzt; das Barytsalz, $C_{14}H_4ClBaO_4 + 6HO$, krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln. Chlorbenzoësäure (aus gewöhnlicher Benzoësäure erhalten durch Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kali, wobei im zerstreuten Licht nie mehr als 1 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird) krystallisirt in kleinen schneeweifsen Nadeln, ähnlich der Säure aus Chlorhippursäure. Sie schmilzt unter Wasser; bei verschie-

Benzoësäure Hippursäure.

Benzoësäure Hippursäure.

denen Bereitungen schwankte der Schmelzpunkt zwischen 105 und 127°; die sublimirte Säure schmolz bei 143°. Durch Destillation dieser Säuren mit Phosphorsuperchlorid und Zersetzung des Chlorürs mit Wasser wurde eine constant bei 127° schmelzende Chlorbenzoësäure erhalten; nach zweimaliger Behandlung mit wasserfreier Schwefelsäure (wo sich beim Verdünnen mit Wasser ein groſser Theil unzersetzt abschied) war der Schmelzpunkt auf 147° erhöht. Chlorbenzoësäure aus gewöhnlicher Harnbenzoësäure (erhalten aus der Sulfosäure durch Phosphorsuperchlorid) zeigte ebenfalls den Schmelzpunkt 147 bis 148°; das Barytsalz, $C_{14}H_4ClBaO_4 + 4HO$, krystallisirte in kleinen Nadeln, das Amid in glänzenden, bei 118 bis 120° schmelzenden Blättchen. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf diese Chlorbenzoësäure wurde eine, von der ursprünglichen verschiedene, aber mit der aus gechlorter Hippursäure gleiche Benzoësäure erhalten von dem Schmelzpunct 114 bis 115°. Das Kalksalz (mit einem zwischen 25,4 und 47,0 pC. schwankendem Wassergehalt) bildete undeutliche warzenförmige Krystalle; das Kalksalz der sublimirten Säure krystallisirte (mit 3HO) in deutlichen, kugelig verwachsenen Nadeln. — Die als Nebenproduct von der Darstellung des Benzylalkohols aus Bittermandelöl gewonnene Benzoësäure verhält sich in einigen Punkten anders als die gewöhnliche Harnbenzoësäure. Das Kalisalz, $C_{14}H_5KO_4 + 6HO$, krystallisirt aus Alkohol in groſsen durchsichtigen, in Wasser sehr leicht löslichen Blättern, welche den Wassergehalt bei 100° leicht verlieren. (Das gleich krystallisirende, schwerer lösliche Salz der gewöhnlichen Benzoësäure enthält 14 Aeq. Wasser [44 pC.], welche erst bei 150° entweichen.) Das Kalksalz krystallisirt in kugelig verwachsenen Nadeln oder Drusen; das Barytsalz, $C_{14}H_5BaO_4 + 2HO$, in kleinen fettglänzenden Blättchen; das Silbersalz, $C_{14}H_5AgO_4$, in glatten, büschelförmigen Nadeln oder Blättchen. Die aus dieser Säure (durch chlors. Kali und Salzsäure) erhaltene Chlor-

benzoësäure schmilzt nicht unter Wasser und bildet kleine Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 147 bis 148° liegt; die Nitrochlorbenzoësäure schmilzt bei etwa 128° und bildet platte, in kochendem Wasser schmelzende Nadeln. Durch directe Oxydation von Bittermandelöl gebildete Benzoësäure liefert ein Kalksalz, $C_{14}H_5CaO_4 + 3HO$, welches in kugelig gruppirten, atlasglänzenden Nadeln anschliefst; die Chlorbenzoësäure daraus krystallisirt in kleinen, unter Wasser schmelzenden Nadeln. Otto hat die Löslichkeit der vorstehend beschriebenen Säuren und einiger ihrer Salze in Wasser ermittelt. In der nachstehenden Zusammenstellung der Resultate drücken die Zahlen die Gewichtstheile Wasser aus, in welchen sich 1 Th. der Säuren (bei 0°) und 1 Th. der Salze (bei 12°) lösen : Benzoësäure Hippursäure.

	aus Harn	*aus Bittermandelöl*	*aus Benzalanin*	*aus Chlorbenzoësäure* (aus gew. Benzoësäure mit Salzsäure u. chlors. Kali)	*aus Chlorbenzoësäure* (aus Hippursäure)	*Dieselbe sublimirt*
Benzoësäure :	392,1	331	263,5	128,7	246,6	248,4

	aus Hippursäure
Bichlorbenzoësäure :	1162,8

	aus Hippursäure	*aus gewöhnl. Benzoësäure* (mit chlors. Kali und Salzsäure)
Chlorbenzoësäure :	964,6	854,7

	Säure aus Hippurs. (mit Salzs.)	*Säure aus Bittermandelöl*	*Säure aus Chlorhippursäure*	*Dieselbe sublimirt*	*Säure aus Chlorbenzoës.* (aus gew. Benzoësäure mit chlors. Kali und Salzsäure)
Benzoës. Kalk :	28,6	37,7	12,8	44,9	14,4

	Säure aus Harn	*Säure aus Bittermandelöl*
Benzoës. Kali	26,5	1,5.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in die salpeters. Lösung der Chlorhippursäure zerfällt dieselbe in Chlorbenzoësaure und in Chlorbenzoglycolsäure, $C_{18}H_7ClO_8$, unter Entwickelung von Stickgas. Die Chlorbenzoësäure hat die Eigenschaften der aus Chlorhippursäure durch Kochen mit Salzsäure entstehenden Modification. Die

Chlorbenzoglycolsäure kann der Mutterlauge, aus welcher die Chlorbenzoësäure sich abgeschieden hat, durch Aether entzogen werden und bildet eine wachsweiche krystallinische, in Wasser unlösliche Masse, welche in gelinder Wärme dünnflüssig wird, durch Alkalien in Chlorbenzoësäure und Glycolsäure zersetzt wird, und in ammoniakalischer Lösung mit salpeters. Silber und essigs. Blei weiſse Niederschläge giebt.

Oxybenzoësäure.

P. Grieſs (1) giebt vorläufig an, daſs die nach dem Verfahren von Gerland (2) nur schwierig zu erhaltende Oxybenzoësäure, $C_{14}H_6O_6$, sich mit Leichtigkeit durch Zersetzung der Salpetersäure-Diazobenzoësäure (3) mittelst kochenden Wassers gewinnen lasse : $C_{14}H_4N_2O_4, NHO_6 + 2HO = C_{14}H_6O_6 + NHO_6 + N_2$. — Amidohippursäure zerfällt nach der Gleichung $C_{18}H_{10}N_2O_6 + NO_3 = C_{18}H_7N_3O_6 + 3HO$ bei fortgesetzter Einwirkung von salpetriger Säure in salpeters. Diazohippursäure, $C_{18}H_7N_3O_6, NHO_6$, welche explosiv ist, in weiſsen Prismen krystallisirt und sich leicht in Wasser löst. Die Goldverbindung, $C_{18}H_7N_3O_6, HCl, AuCl_3$, ist wie das Platinsalz krystallisirbar. Durch Kochen der wässerigen Lösung der Diazohippursäure entsteht eine neue in Wasser leicht lösliche Säure, wahrscheinlich Oxyhippursäure, $C_{18}H_9NO_8$.

Amidobenzoësäure.

C. Harbordt (4) hat gefunden, daſs das ursprünglich von Zinin zur Darstellung von Amidobenzoësäure angegebene Verfahren (Reduction einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzoësäure mit Schwefelammonium) das zweckmäſsigste ist. Auch durch Reduction der Nitrobenzoësäure mit Essigsäure und Eisen, Auskochen der eingetrockneten Masse mit Barytwasser (statt mit Kali) und Neutralisiren des Filtrats mit Schwefelsäure erhält man

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 97; Chem. Centr. 1862, 647. — (2) Jahresber. f. 1854, 415. — (3) Jahresber. f. 1861, 417. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 287; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 522; Chem. Centr. 1863, 31; Rép. chim. pure V, 152.

befriedigende Resultate. Nach mehrtägigem Erhitzen der Amidobenzoësäure in trockener Salzsäure auf 200°, giebt die zusammengebackene Masse an Wasser salzs. Amidobenzoësäure, $C_{14}H_7NO_4$, HCl, ab; der in Wasser unlösliche, in Berührung mit Alkalien oder Säuren sich nicht verändernde Antheil hat eine der Formel $C_{14}H_6NO_3$ oder $C_{14}H_7NO_4 - HO$ entsprechende Zusammensetzung. Erwärmt man Amidobenzoësäure mit 1 Aeq. Phosphorsuperchlorid, so entwickelt sich viel Salzsäure; kochendes Wasser entzieht der Masse in Nadeln krystallisirbare phosphors. Amidobenzoësäure, $C_{14}H_7NO_4$, H_3PO_8, während der in Wasser unlösliche, in Ammoniak sehr leicht lösliche Theil eine der Formel $C_{14}H_5NO_4$ entsprechende Zusammensetzung zu haben scheint.

Michael Pettenkofer (1) hat Versuche angestellt über die zweckmäſsigste Bereitungsart von Bittermandelöl und Bittermandelwasser. Als hauptsächlichste Ursache der sehr verschiedenen Ausbeute an Oel bei demselben Material hebt er den Umstand hervor, daſs dem Verhalten des Ferments, des Emulsin, zum siedenden Wasser keine Rechnung getragen wird. Man behandelt die bitteren Mandeln in der Regel gerade so, als wäre das darin enthaltene Amygdalin vollständig bloſs gelegt oder gehe augenblicklich, so wie die Mandeln mit Wasser benetzt sind, in Lösung und werde sogleich von dem Emulsin zerlegt. Trägt man gestoſsene bittere Mandeln in kochendes Wasser, so wird alles Emulsin zersetzt, während das Amygdalin in Lösung geht. Ganze bittere Mandeln verlieren, einige Zeit mit kochendem Wasser in Berührung, den eigenthümlichen, scharfen, beim Kauen sich entwickelnden Geschmack; sie schmecken dann rein bitter und der Geruch und Geschmack des Bittermandelöls tritt erst Bittermandelöl.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 77; N. Rep. f. Pharm. X, 337; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 59; N. Jahrb. Pharm. XVII, 1; J. pharm. [3] XLI, 432.

Bittermandelöl.

dann auf, wenn man sie mit einem Stückchen einer ungekochten süfsen Mandel kaut. Ganze bittere Mandeln verlieren bei 24- bis 48stündiger Berührung mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur nur wenig von ihrem Gehalt an Amygdalin; aus gröblich gepulverten Mandeln läfst sich dagegen durch kochendes Wasser in kurzer Zeit alles Amygdalin ausziehen. Von den Resultaten einer Reihe vergleichender Versuche ausgehend, empfiehlt Pettenkofer nachstehendes Verfahren als das zweckmäfsigste, um Behufs der Darstellung von Bittermandelöl oder Bittermandelwasser den ganzen Amygdalingehalt der bitteren Mandeln der Wirkung des Emulsins auszusetzen. 12 Th. des gröblich zerriebenen, in gelinder Wärme entölten Prefskuchens der bitteren Mandeln werden unter Umrühren in 100 bis 120 Th. kochendes Wasser eingetragen und vor dem Erkalten noch $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde auf derselben Temperatur erhalten. Der erkaltete Brei wird nun mit 1 Th. zurückgehaltenem Bittermandelpulver (das mit 6 bis 7 Th. Wasser angerührt ist) vermischt und nach 12stündiger Maceration einer nicht zu raschen Destillation unterworfen. Im Destillate findet man alles Bittermandelöl und alle Blausäure, welche aus dem vorhandenen Amygdalin sich bilden konnte. 48 Unzen Prefskuchen liefern so 7 Drachmen Bittermandelöl (nahezu 2 pC.). Aus nicht entölten Mandeln dargestelltes Bittermandelwasser zeigt einen etwas geringeren Blausäuregehalt, als das aus der entölten Kleie, sofern das fette Oel die völlige Lösung des Amygdalins erschwert; durch warmes Pressen der lufttrockenen Mandeln wird die Menge der Blausäure im Wasser keineswegs vermindert. Das Bittermandelöl, welches aus längere Zeit macerirtem Brei erhalten wird, ist farblos; bei sofortiger Destillation ist es gelb bis gelbbraun. Ebenso trübt sich das aus nicht macerirtem Mandelbrei erhaltene farblose destillirte Wasser sehr bald unter Ausscheidung gelber Flocken, während bei Wasser aus macerirtem Brei die Trübung viel später eintritt. Fügt man dem Wasser etwas verdünnte Schwe-

felsäure zu (auf 4 Unzen des Wassers 1 Tropfen der Säure), so bleibt das Wasser auch im Lichte ganz klar, ohne dafs sich der Blausäuregehalt ändert. Bittermandelwasser aus macerirtem Brei reagirt schwach sauer; im andern Fall ist es neutral. Bittermandelöl.

Eine Mischung von 1 Th. phtals. Natron, 4 Th. oxals. Kalk und 4 Th. Kalkhydrat liefert, nach L. Dusart (1), ein öliges Destillat, welches neben Benzol und einem noch unbekannten Körper eine kleine Menge Bittermandelöl enthält. Benzoësäure soll beim Erhitzen mit Zinnoxydul unter Bildung von Zinnoxyd ebenfalls theilweise zu Bittermandelöl reducirt werden.

Reines, bei 180° siedendes Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, verwandelt sich nach Ch. Friedel (2), mit Natriumamalgam und Wasser einige Tage in Berührung, fast vollständig in bei 210° siedenden Benzylalkohol, $C_{14}H_8O_2$. Dafür, dafs hierbei das Bittermandelöl direct 2 At. Wasserstoff aufnimmt und nicht durch die Wirkung des Natrons in den Alkohol (und in Benzoësäure) übergeht, spricht einerseits die Menge des erzeugten Alkohols und die von Kolbe (3) angedeutete Umwandlung der Benzoësäure in Bittermandelöl, andererseits die Thatsache, dafs der Alkohol mit Natriumamalgam auch bei Anwesenheit stets überschüssiger Salzsäure mit derselben Leichtigkeit sich bildet. Durch Zink und Schwefelsäure läfst sich das Natriumamalgam nicht ersetzen. Das Bittermandelöl hindert oder verzögert die Wirkung der Säure auf das Metall. Friedel empfiehlt obiges Verfahren als vortheilhaft für die Darstellung des Benzylalkohols. Das noch unveränderte Bittermandelöl läfst sich leicht durch zweifach-schwefligs. Natron entfernen.

(1) Compt. rend. LV, 448; Instit. 1862, 321; Rép. chim. pure IV, 489; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 595; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 119; J. pr. Chem. LXXXVIII, 127; Chem. Centr. 1863, 64. — (2) Bull. soc. chim. 1862, 18.

Fluorbenzoyl.

A. Borodine (1) hat das Fluorbenzoyl, $C_{14}H_5O_2Fl$, dargestellt. Mengt man Chlorbenzoyl (1 Aeq.) mit vollkommen trockenem und fein gepulvertem Fluorwasserstoff-Fluorkalium (etwas mehr als 1 Aeq.) in einer Platinretorte und erhitzt die Mischung, wenn sich keine Dämpfe von Flufssäure mehr entwickeln, so geht zwischen 155 und 162° Fluorbenzoyl über, das durch fractionirte Destillation zu reinigen ist. Das Thermometer mufs hierbei durch eine Röhre von Platin vor der Wirkung der Flufssäure geschützt werden. Das Fluorbenzoyl ist farblos, ölartig, schwerer als Wasser und noch heftiger riechend als das Chlorbenzoyl. Sein Siedepunkt liegt bei 161°,5 bei 745mm B. Obwohl dasselbe das Glas nicht angreift, so läfst sich doch die Dampfdichte nicht in Glasgefäfsen ermitteln. Es löst sich in Aether ohne Veränderung, zersetzt sich mit Wasser in Flufssäure und Benzoësäure, mit Alkohol entsteht Benzoëäther, mit Ammoniak Benzamid. Es geht mit Fluormetallen keine Verbindung ein. — Durch organische Säuren (Essigsäure, Benzoësäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Citronensäure und Weinsäure) wird Fluorkalium oder Fluornatrium in der Art zersetzt, dafs neben einem Salz der organischen Säure Fluorwasserstofffluormetall entsteht.

Benzoïn.

N. Zinin (2) bezeichnet den schon früher erwähnten (3), durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzoïn entstehenden Körper als *desoxydirtes Benzoïn*, sofern seine Zusammensetzung der Formel $C_{28}H_{12}O_2$ entspricht. Der durch Umkrystallisiren aus Aether und Alkohol (zweckmäfsig nach vorgängiger Destillation in kleinen Portionen) vollkommen gereinigte Körper ist weifs, leicht löslich in Aether wie in Alkohol, nur wenig löslich in kochendem Wasser, aus letzterem sich ölartig oder in der Benzoësäure ähnlichen Nadeln und Blättern ausscheidend. Er schmilzt in Haarröhrchen bei 45°, bei gröfseren

(1) Compt. rend. XLV, 553. — (2) N. Petersb. acad. Bull. V, 529; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 218; J. pr. Chem. LXXXIX, 88; Chem. Centr. 1863, 449. — (3) Jahresber. f. 1861, 406.

Massen aber in höherer Temperatur und erstarrt dann bei 55 bis 53° zu einer krystallinischen breitblätterigen Masse. Er wird durch wässeriges oder weingeistiges Kali oder durch Chlorbenzoyl nicht verändert. Durch Einwirkung von Brom entsteht, unter Entwickelung von Bromwasserstoff, ein zu einer krystallinischen Masse erstarrendes Product, dessen Bromgehalt der Formel $C_{28}H_{10}Br_2O_2$ entspricht. Es löst sich mit gelber Farbe in 8 Th. siedenden, 85procentigen Alkohols und krystallisirt daraus in weifsen rhombischen Prismen; es löst sich auch in Aether, aber nicht in Wasser, schmilzt bei 87° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Versetzt man die alkoholische Lösung mit salpeters. Silber, so wird das Brom ausgefällt, und aus dem gelben Filtrat krystallisirt reines Benzil, letzteres erzeugt sich auch durch Einwirkung von starker Salpetersäure. Beim Kochen mit weingeistiger Kalilauge entsteht Bittermandelöl und Benzoësäure. Desoxydirtes Benzoïn verwandelt sich mit Fünffach-Chlorphosphor in einen ölartigen, in Wasser unlöslichen Körper; Salpetersäure erzeugt neben nitrirtem Benzoïn (wie es auch direct aus Benzoïn erhalten wird) eine Säure von der Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure, $C_{14}H_5(NO_4)O_4$, welche indessen in siedendem Wasser schmilzt und weit schwerer darin löslich ist als die gewöhnliche Nitrobenzoësäure. Benzoïn.

N. Zinin (1) hat ferner die Darstellung und die Eigenschaften des Körpers näher beschrieben, welcher, wie schon im Jahresber. f. 1861, 406 erwähnt ist, bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Bittermandelöl entsteht. Man löst 4 Th. reines blausäurefreies Bittermandelöl in 6 Th. Alkohol von 85 pC., vermischt die Lösung mit 4 Th. Alkohol, der vorher mit salzs. Gas gesättigt wurde, und trägt nun vorsichtig 1 Th. feinge- Hydrobenzoïn.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 125; Petersb. acad. Bull. V, 21; J. pr. Chem. LXXXV, 419; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 385; Chem. Centr. 1862, 220; Rép. chim. pure IV, 483.

Hydrobenzoïn. körntes Zink ein, das sich ohne bemerkliche Wasserstoffentwickelung löst. Nach beendeter Einwirkung erhitzt man zum Kochen, vermischt die erkaltete Flüssigkeit (falls sie noch nach Bittermandelöl riecht) mit etwas Aether (der einen dem Zink anhaftenden und die Einwirkung hemmenden Körper löst) und dann noch mit 1 Th. mit salzs. Gas gesättigten Alkohol. Man erhitzt nun bis zur Vollendung der Reaction und vermischt die Flüssigkeit mit drei- bis viermal so viel Wasser, als Bittermandelöl angewendet wurde, wo sich ein ölartiger, bald zu einer krystallinischen Masse erstarrender Körper ausscheidet. Letzterer wird nach dem Waschen mit Wasser zwischen Fliefspapier (welches ein scharf riechendes Oel aufnimmt) geprefst und dann aus Alkohol (bei unreinerer Beschaffenheit vorher aus Aether) umkrystallisirt. Man erhält so grofse rhombische Tafeln, welche bei 130° schmelzen und über 300° sieden. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}H_{14}O_4$ und es haben sich demnach 2 Mol. Bittermandelöl mit 1 Mol. Wasserstoff verbunden. Zinin bezeichnet diesen Körper als *Hydrobenzoïn.* Durch gelindes Erwärmen mit 2 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. verwandelt er sich unter Entwickelung rother Dämpfe und ohne Bildung von Nebenproducten in reines Benzoïn; bei Anwendung stärkerer Salpetersäure entsteht Benzil. Mit wässeriger oder weingeistiger Kalilauge erleidet das Hydrobenzoïn auch in der Siedehitze keine Veränderung.

Benzilsäure. Durch Einwirkung von Natriumamylat auf Benzil, $C_{28}H_{10}O_4$, entsteht nach A. Borodine (1) nur Benzilsäure und nicht, wie er vermuthete, eine ihr homologe Säure. Das Benzil wirkt erst in der Wärme auf in Amylalkohol gelöstes Natriumamylat ein; die anfangs dunkelbraune Flüssigkeit entfärbt sich später und liefert alsdann nach dem Sättigen mit Kohlensäure, Verdampfen zur Trockne,

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 580; Rép. chim. pure IV, 433; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 372.

Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure eine Säure, welche alle Eigenschaften der Benzilsäure besitzt.

S. Cannizzaro (1) hat im Anschluſs an seine frühere Notiz (2) eine weitere vorläufige Mittheilung über die isomeren Toluylsäuren gemacht. Die durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Cymol entstehende Toluylsäure Noad's ist, wie schon früher erwähnt, die mit der Benzoësäure eigentlich homologe Sänre; sie unterscheidet sich von der Alphatoluylsäure durch die Löslichkeit, Krystallisation und Schmelzpunkt. Noad's Toluylsäure schmilzt bei 77 bis 79°, die Alphatoluylsäure bei 76,5°; der Siedepunkt der ersteren liegt bei 264°, die letztere siedet um 2 bis 3° niedriger. Durch Destillation eines Gemenges von toluyls. und ameisens. Kalk erhält man ein Oel, welches einen Körper enthält, der mit zweifach-schwefligs. Natron eine krystallisirbare Verbindung bildet. Das daraus abgeschiedene, mit dem Bittermandelöl homologe ölartige Aldehyd, $C_{16}H_8O_2$, riecht pfefferartig, siedet bei 204°, verwandelt sich an der Luft in Toluylsäure und liefert mit alkoholischer Kalilösung toluyls. Kali und Toluenylalkohol. Die aus diesem Kalisalz abgeschiedene Toluylsäure ist identisch mit Noad's Toluylsäure, sie schieſst aber nicht in biegsamen Nadeln, sondern in dicken harten Krystallen an. Der Toluenylalkohol, $C_{16}H_{10}O_2$, krystallisirt in weiſsen Nadeln, schmilzt zwischen 58°,5 und 59°,5, siedet bei 217°, löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser und scheidet sich daraus in erstarrenden Oeltropfen ab. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether und verwandelt sich beim Erwärmen mit Salpetersäure in den Aldehyd der Toluylsäure, beim Schmelzen in salzs. Gas in ölartiges Chlortoluenyl, $C_{16}H_9Cl$. Erhitzt man letzteres mit einer

Toluylsäure.

(1) Compt. rend. LIV, 1225; Instit. 1862, 213; Rép. chim. pure IV, 302; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 252; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 405; Chem. Centr. 1862, 509; J. pr. Chem. LXXXVIII, 328. — (2) Jahresber. f. 1861, 421.

alkoholischen Lösung von Cyankalium auf 100° in zugeschmolzenen Röhren, so entsteht neben Chlorkalium ein Oel (Cyantoluyl, $C_{16}H_9Cy$), welches beim Behandeln mit alkoholischer Kalilösung unter Ammoniakentwickelung in eine Säure von der Formel $C_{18}H_{10}O_4$ übergeht, welche Cannizzaro als die der Alphatoluylsäure homologe betrachtet.

Cuminsäure.

Nach Schabus' (1) Messungen gehören die gypsähnlichen Krystalle der Cuminsäure wahrscheinlich dem diklinometrischen System an. Ihr Axenverhältnifs a : b : c (Hauptaxe) wurde = 0,8353 : 1,2389 : 1 gefunden. Die Axenwinkel c : a = 78°48', c : b = 93°5' und a : b = 106°55', während die Hauptschnittwinkel $0P : \infty\breve{P}\infty$ = 90°0', $\infty\breve{P}\infty : \infty\bar{P}\infty$ = 105°48' und $0P : \infty\bar{P}\infty$ nahe 101° maſsen. Die zum Theil durch das einseitige Auftreten der verticalen Prismenflächen hemimorph erscheinenden Combinationen von $0P$, $\infty\breve{P}\infty$, $\infty\bar{P}\infty$, $\infty P,'$, $\infty\breve{P},'_2$, $'\breve{P}'\infty$, $^1/_2{'\breve{P}'}\infty$ bilden mitunter Penetrationszwillinge, theils nach der Zwillingsebene $\infty\breve{P}\infty$, ähnlich den Karlsbader Feldspathzwillingen; theils wahrscheinlich nach $\bar{P}\infty$.

Zimmtsäure.

Digerirt man eine Lösung von Zimmtsäure, welche noch viel ungelöste Zimmtsäure enthält, mit einem groſsen Ueberschuſs von Natriumamalgam, so erzeugt sich nach Versuchen von Erlenmeyer und Alexejeff (2) eine neue Säure, welche durch Salzsäure in farblosen, beim Schütteln erstarrenden Tropfen abgeschieden wird und deren Zusammensetzung nach den damit angestellten Analysen der Formel $C_{18}H_{12}O_4$ entspricht. Diese bei etwa 45° schmelzende Säure ist möglicherweise mit der bei 90° schmelzenden Terebentilsäure Personne's (3), von der Formel $C_{16}H_{10}O_4$ homolog.

(1) Pogg. Ann. CXVI, 412. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 375; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 170; Rép. chim. pure IV, 231. — (3) Jahresber. f. 1856, 605.

Nitranisinsäure.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische, erst nach Beendigung der Reaction angesäuerte Lösung von Nitranisinsäure entsteht nach P. Alexejeff (1) eine gefärbte Substanz, deren ammoniakalische Lösung auf Zusatz von Chlorbaryum eine kleine Menge eines rothen Barytsalzes abscheidet. Aus dem Filtrat setzen sich nach kurzer Zeit bei Luftabschlufs gelbe Krystalle eines anderen Barytsalzes ab, welche bei 120° unter Verlust des Krystallwassers roth werden. Dieses Barytsalz hat die Formel $C_{32}H_{12}Ba_2N_2O_{14}$. Die dem Salz entsprechende Säure, $C_{32}H_{14}N_2O_{14}$, ist gelblich, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und reducirt Silberlösungen nicht; sie steht zur Nitranisinsäure, $C_{32}H_{14}N_2O_{20}$, in derselben Beziehung wie eine (bis jetzt nicht beschriebene) Säure Strecker's, $C_{28}H_{10}N_2O_{10}$, zu der Nitrobenzoësäure, $C_{28}H_{10}N_2O_{16}$.

Salicylsäure.

C. Märker (2) hat ein (von Limpricht (3) angedeutetes) Zersetzungsproduct des Salicylsäureanhydrids untersucht. Der bei der Destillation von Salicylsäureanhydrid unter 300° übergehende Antheil liefert (nach dem Verjagen des meisten Phenylalkohols durch Erwärmen) durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle die Verbindung $C_{12}H_4O_2$ in seideglänzenden Nadeln, welche bei 103° schmelzen und sich in 125 Th. Weingeist von 0,801 spec. Gew. und nur wenig in Wasser oder Aether lösen. Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entsteht aus den Krystallen die bei 195° schmelzende, aus heifsem Weingeist in Nadeln anschiefsende Verbindung $C_{12}H_3BrO_2$. Eine eben so krystallisirende, bei 150° schmelzende Nitroverbindung, $C_{12}H_3(NO_4)O_2$, entsteht bei mehrtägiger Behandlung mit rauchender Salpetersäure; dieselbe

(1) Compt. rend. LV, 478; Instit. 1862, 327; Rép. chim. pure IV, 434; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 597; Chem. Centr. 1863, 60. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 249; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 992; Rép. chim. pure V, 270. — (3) Lehrb. der org. Chem. 914.

liefert durch Einwirkung von Schwefelammonium die in gelben Nadeln krystallisirende Base, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, deren Platinsalz, $C_{12}H_8O_2, H_2N, HCl, PtCl_2$, krystallinisch und etwas löslich in Wasser ist. Beim Erhitzen der Verbindung $C_{12}H_8O_2$ mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° entsteht eine Sulfosäure, deren Barytsalz in Warzen krystallisirt.

Zweifach-salicyls. Aethylenoxyd.

Beim gelinden Erwärmen von Bromäthylen mit trockenem salicyls. Silber bildet sich nach L. Gilmer (1) neben Bromsilber *zweifach-salicyls. Aethylenoxyd*, $C_{32}H_{14}O_{12} = 2\ \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_{14}H_5O_4\end{matrix}\right\}O_4$, welches durch Aether aus dem alkoholischen Auszug gefällt werden kann. Die reine Verbindung bildet weiſse fettglänzende Nadeln, welche in Wasser, in kohlens. und ätzenden Alkalien unlöslich sind und bei 83° schmelzen. Beim Erwärmen mit Phosphorsuperchlorid entwickelt sich Salzsäure, Phosphoroxychlorid und Chloräthylen; der Rückstand besitzt die Eigenschaften des Salicylsäureanhydrids.

Camphersäure.

R. Kemper (2) hat einige Salze der Camphersäure analysirt. Das Kalisalz, $C_{20}H_{14}K_2O_8$, wird durch Sättigen einer siedenden Lösung von kohlens. Kali mit der Säure erhalten und krystallisirt schwierig in zerflieſslichen, auch in Alkohol löslichen, büschelförmig vereinigten Krystallen; das Natronsalz, $C_{20}H_{14}Na_2O_8$, bildet, in gleicher Weise bereitet, undeutliche, an feuchter Luft zerflieſsende Krystalle; das Lithionsalz, $C_{20}H_{14}Li_2O_8$, ist ein weiſses, in dem gleichen Gewicht Wasser und auch in Alkohol lösliches Pulver; das Magnesiasalz, $C_{20}H_{14}Mg_2O_8$, wie es durch Erhitzen von wässeriger Camphersäure mit Magnesia alba sich bildet, krystallisirt anscheinend unter gleichen Umständen mit 15,

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 377; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 535; Chem. Centr. 1862, 848; Rép. chim. pure V, 187. — (2) Arch. Pharm. [2] CX, 106; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 395; Chem. Centr. 1862, 842.

24 und 27 Aeq. Wasser. Das Salz mit 15 HO bildet dünne Tafeln, welche sich in 2,5 Th. Wasser von 20° lösen, an der Luft verwittern und unter 120° wasserfrei werden. Aus einer mit Camphersäure vermischten, verdünnten Lösung des neutralen Magnesiasalzes setzt sich die Säure wieder ab, ohne Bildung eines sauren Salzes; andere camphers. Salze verbinden sich in concentrirter Lösung mit der Säure. Beim Behandeln von Camphersäure mit kohlens. Kalk entsteht das saure, mit Kalkmilch das neutrale Kalksalz, $C_{20}H_{14}Ca_2O_8 + 9HO$, in krystallinischen, in 12 bis 15 Th. Wasser löslichen Krystallen. Durch Kochen der Säure mit kohlens. Baryt entsteht neben saurem, leicht auskrystallisirendem Salz auch neutrales Salz, $C_{20}H_{14}Ba_2O_8 + 9HO$, welches in wawellitähnlichen Nadeln krystallisirt, die sich in dem gleichen Gewicht Wasser, aber schwer in Alkohol lösen und unter 120° wasserfrei werden. Das durch Fällung erhaltene Zinksalz, $C_{20}H_{14}Zn_2O_8$, ist ein weifses, schwerlösliches Pulver.

G. C. Foster (1) hat die Piperinsäure und einige ihrer Salze einer Untersuchung unterworfen, in der Hoffnung, die Beziehungen dieser Säure zu Körpern von bekannterer Constitution festzustellen. Zu ihrer Gewinnung empfiehlt er fünf- bis sechsstündiges Erhitzen gleicher Gewichte von Piperin, Kalihydrat und starkem Alkohol auf 100° in verschlossenen Gefäfsen. Für die Säure, das Baryt- und Kalisalz bestätigt er die von Strecker gefundenen Formeln : $C_{24}H_{10}O_8$; $C_{24}H_9KO_8$ und $C_{24}H_9BaO_8$. Durch Jodwasserstoffsäure wird die Piperinsäure bei 100° unter Entwickelung von Kohlensäure und ohne Abscheidung von freiem Jod in eine schwarze unkrystallisirbare Substanz verwandelt. Bei der mehrstündigen Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von piperins. Kali Piperinsäure.

(1) Chem. Soc. J. XV, 17; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 115; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 8; Chem. Centr. 1862, 716; Ann. chim. phys. [3] LXII, 241; Rép. chim. pure IV, 309; J. pr. Chem. LXXXIX, 179.

Piperinsäure in gelinder Wärme entsteht eine neue wasserstoffreichere Säure, die *Hydropiperinsäure*. Sie scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure aus der alkalischen Lösung in ölartigen Tropfen aus, welche nach und nach erstarren. Aus viel heifsem Wasser oder aus Alkohol krystallisirt sie in dünnen, oft zolllangen, seideglänzenden Nadeln. Die Säure ist farblos, schmilzt bei 63 bis 64°, erstarrt bei 56°, bleibt aber öfters auch in niedrigerer Temperatur noch flüssig und verflüchtigt sich nicht ohne Zersetzung. Sie ist nur wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether löslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer und wird durch essigs. Blei gefällt. Die Analyse entspricht der Formel $C_{24}H_{12}O_8$. Mit concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure entsteht eine blutrothe Lösung, mit verdünnterer Salpetersäure bildet sich eine halbflüssige Nitroverbindung. Beim Erhitzen mit überschüssigem Alkali entwickelt sich viel Gas und der Rückstand zeigt das Verhalten der von Strecker (1) aus Piperinsäure erhaltenen Säure $C_{14}H_6O_8$, wie auch der von Matthiefsen und Foster (2) aus Hemipinsäure mittelst Jodwasserstoff gewonnenen Säure. Das hydropiperins. Ammoniak, $C_{24}H_{11}(NH_4)O_8$, krystallisirt leicht in glänzenden Schuppen; es bildet ein sehr leicht lösliches, durch Wasser zersetzbares saures Salz. Ein saures Kalisalz, $C_{24}H_{11}KO_8 + C_{24}H_{12}O_8$, erhält man beim Kochen einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit kohlens. Kali und Erkalten des Filtrats in strahlig vereinigten Nadeln. Es wird ebenfalls durch Wasser zersetzt. Das Kalksalz, $C_{24}H_{11}CaO_8$ (+ 2HO ?), ist nur wenig löslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus wässerigem Weingeist in nadelförmigen Krystallen, welche bei 100° schmelzen. Das Barytsalz, $C_{24}H_{11}BaO_8$, ist dem Kalksalz ähnlich. Das Silbersalz, $C_{24}H_{11}AgO_8$, ist ein krystallini-

(1) Jahresber. f. 1861, 386. — (2) Daselbst 540.

scher, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Eisenchlorid wird durch hydropiperins. Ammoniak braun, Quecksilberchlorid, salpeters. Quecksilberoxydul und essigs. Blei weifs gefällt; die Niederschläge sind alle in heifsem Wasser löslich. Der Aethyläther ist eine neutrale, braungelbe, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, welche durch verdünntes Kali oder Ammoniak nicht verändert wird, mit Ammoniakgas aber eine halbflüssige Masse, wahrscheinlich Hydropiperamid, bildet. Bei längerem Erhitzen der Hydropiperinsäure mit Eisessig auf 160° tritt keine Veränderung ein; mit Chloracetyl entsteht bei 150° ein neutrales, in Wasser und verdünnten Alkalien unlösliches Oel.

Xanthinsäure.

H. Hlasiwetz (1) hat einige schön krystallisirende Verbindungen der Xanthinsäure (Xanthogensäure) mit schweren Metallen beschrieben. Sie werden erhalten durch Zersetzung einer Lösung von Natriumalkoholat in viel Schwefelkohlenstoff durch die festen Chloride der betreffenden Metalle, indem man die Mischung bis zur Vollendung der Reaction im Sieden erhält. Die flüssigen Chloride des Zinns, Arsens und Antimons läfst man mit 3 Th. Schwefelkohlenstoff verdünnt durch einen Tropfapparat einfliefsen und mäfsigt die Einwirkung durch Abkühlen. Das gebildete Chlornatrium wird durch feine Leinwand abgeprefst und die durch Verdunsten erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff, zuletzt durch rasches Waschen mit kaltem Aether gereinigt. Die Arsen-, Antimon- und Eisen-Verbindung sind schon in der Kälte leicht in Schwefelkohlenstoff löslich, die des Nickels, Kobalts und Chroms beim Erwärmen, die am schnellsten krystallisirenden Verbindungen des Zinns und Quecksilbers bedürfen längeres Kochen. Sie lösen sich auch in Aether und in Alkohol. *Xanthins. Arsen*, $C_{18}H_{15}AsO_6S_{12} = \left.\begin{matrix}3\,C_2O_2 \\ As(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\} S_{12}$.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 87; Wiener Acad. Ber. XLV, 2. Abtheil., 33; J. pr. Chem. LXXXVII, 208; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 257; Chem. Centr. 1862, 571; Rép. chim. pure IV, 233.

Xanthinsäure.

(wenn die Xanthinsäure $= \left.\begin{matrix}C_2O_2\\HC_4H_5\end{matrix}\right\}S_4$) bildet fast farblose, 1/4 Zoll im Durchmesser erreichende monoklinometrische Tafeln, welche leicht schmelzen und beim Erhitzen Schwefelarsen hinterlassen. Beim Erwärmen mit Salzsäure auf 130° scheidet sich ein Theil des Arsens als Schwefelarsen aus. *Xanthins. Antimon,* $\left.\begin{matrix}3\,C_2O_2\\Sb,\,(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}S_{12}$, mit Antimonsuperchlorid dargestellt, bildet grofse, citrongelbe, triklinometrische Krystalle, welche sich wie die Arsenverbindung verhalten. Sie zersetzen sich allmälig beim Aufbewahren. *Xanthins. Wismuth,* $\left.\begin{matrix}3\,C_2O_2\\Bi(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}S_{12}$, krystallisirt in goldgelben, glänzenden Blättchen und Tafeln. *Xanthins. Zinn,* $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\Sn(C_4H_5)\end{matrix}\right\}S_4$, bildet, mit Zinnchlorid dargestellt, kleine, harte, triklinometrische, gelbe Krystalle. *Xanthins. Quecksilber,* $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\Hg(C_4H_5)\end{matrix}\right\}S_4$, ist atlasglänzend, schuppig-krystallinisch. *Xanthins. Eisen,* $\left.\begin{matrix}3\,C_2O_2\\Fe_2(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}S_{12}$, krystallisirt in besonders schönen, regelmäfsig ausgebildeten, erbsengrofsen, glänzend schwarzen Individuen des monoklinometrischen Systems; die stark tingirende Lösung in Schwefelkohlenstoff ist braunschwarz. *Xanthins. Chrom,* $\left.\begin{matrix}3\,C_2O_2\\Cr_2\,(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}S_{12}$, bildet kleinere, glänzende, dunkelblaue Krystalle, deren Lösung in Schwefelkohlenstoff violblau ist. *Xanthins. Kobalt,* $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\Co(C_4H_5)\end{matrix}\right\}S_4$, schiefst in grofsen, wohlausgebildeten, schwarzen Krystallen an, welche in Schwefelkohlenstoff mit dunkelgrasgrüner Farbe löslich sind. *Xanthins. Nickel,* $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\Ni(C_4H_5)\end{matrix}\right\}S_4$, krystallisirt in oft 1/2 Zoll langen, schwarzen, monoklinometrischen Tafeln, deren Lösung grüngelb ist. Die Manganverbindung wurde nur amorph erhalten. Mit den Chloriden des Phosphors entstehen die betreffenden Säuren des letzteren, mit Jodstickstoff bildet

sich unter Ammoniakentwickelung das Aethylbioxysulfocarbonat von Debus, $C_{12}H_{10}O_4S_8$.

W. Seekamp (1) hat, bei einer Wiederholung der Versuche von Nièpce und Corvisart (2) über das Verhalten der Oxalsäure im Lichte gefunden, dafs eine, 5 pC. Oxalsäure und 1 pC. salpeters. (oder oxals.) Uranoxyd enthaltende Lösung im Dunkeln oder bei 24stündigem Erhitzen auf 100° sich nicht verändert; dem Licht ausgesetzt entwickelt sie aber sogleich ein Gas (im directen Sonnenlicht aus 100 CC. in drei Minuten 22 CC.), welches aus Kohlenoxyd und Kohlensäure besteht. Das Verhältnifs beider Gase ist nicht bei allen Phasen der Zersetzung dasselbe (gefunden wurden auf 57,1 Vol. Kohlensäure 42,9 Vol. Kohlenoxyd). Die anfangs gelbe Lösung wird bei längerer Einwirkung des Lichts grün und nach Abscheidung eines grünen krystallinischen Pulvers farblos. Das grüne, unter dem Mikroscop als quadratische Säulen : a : ∞a : ∞b.b : ∞b : ∞a : ∞a erscheinende Pulver ist oxals. Uranoxydul, $C_4Ur_2O_8 + 6HO$; die davon abfiltrirte (oxalsäurefreie), sauer reagirende Flüssigkeit enthält Ameisensäure. Die Bernsteinsäure wird im Lichte ebenfalls zersetzt. — L. Corvisart (3) bemerkt hierzu, dafs durch die von ihm gemeinschaftlich mit Nièpce de Saint-Victor angestellten (oben erwähnten) Versuche das Thatsächliche schon ermittelt war; er habe aufserdem noch beobachtet, dafs die Spaltung der Oxalsäure im Sonnenlicht ebensowohl bei Anwesenheit des gelben wie des grünen Uranoxyds stattfinde; das schwarze Uranoxyd wirke ebenfalls, aber viel schwächer. — Wittstein (4) beobachtete, dafs eine Lösung von 5 Grm. Oxalsäure, $C_2O_3, 3HO$, in 100 CC.

Oxalsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 118; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 284; Chem. Centr. 1862, 590; Rép. chim. pure IV, 229; Chem. Centr. 1862, 590. — (2) Jahresber. f. 1859, 83. — (3) Bull. soc. chim. 1862, 62. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 578.

Oxalsäure. Wasser nach mehrmonatlichem Stehen im Sonnenlicht in einem weifsen, hermetisch verschlossenen Glase um 0,357 Grm. Säure ärmer geworden war. Wittstein erwähnt nicht, ob in dem wohlverschlossenen Gefäfs ein Gas sich entbunden hatte; Ameisensäure war nicht nachzuweisen.

Das in etwa 20 Th. reinem Wasser lösliche neutrale oxals. Ammoniak ist nach Heintz (1) weit schwerer löslich in Wasser, welches Ammoniaksalze enthält. Es wird durch Salmiak oder essigs. Ammoniak aus einer ziemlich concentrirten wässerigen Lösung in kleinen Krystallen gefällt.

Oxals. Thonerde-Natron, Al_2O_3, $C_4O_6 + 2\,NaO$, $C_4O_6 + 10\,HO$, erhält man nach E. Lenssen und J. Löwenthal (2) krystallisirt, wenn man einen Ueberschufs von basisch-schwefels. Thonerde, wie sie durch Fällung von Alaun mit überschüssigem kohlens. Natron entsteht, längere Zeit mit einer Lösung im Sieden erhält, welche auf 1 Aeq. kohlens. Natron 3 Aeq. Oxalsäure enthält. Das Salz schiefst nach Monaten und am besten aus einer Lauge von 1,09 spec. Gew. in Krystallen an, welche dem rhombischen System angehören. Es ist luftbeständig und schwer löslich in Wasser unter Ausscheidung von Thonerde oder von basischem Salz.

Säuren aus Kohlenoxydkalium. J. U. Lerch (3) hat aus der bei der Kaliumbereitung entstehenden schwarzen Masse eine Anzahl neuer Säuren abgeschieden, welche unter sich wie mit dem Kohlenoxydkalium in genetischem Zusammenhang stehen. Die (kaliumfreie) im leeren Raum getrocknete, amorphe, schwarze Substanz absorbirt nur im befeuchteten Zustande Sauer-

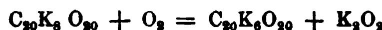
(1) J. pr. Chem. LXXXVII, 309; Zeitschr. f. die ges. Naturw. XX, 29. — (2) J. pr. Chem. LXXXVI, 314; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 542. — (3) Wien. Acad. Ber. XLV, 2. Abtheil., 721; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 20; J. pr. Chem. LXXXVII, 359, 427; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 619, 660; Chem. Centr. 1862, 964, 977; Rép. chim. pure V, 143.

Säuren aus Kohlenoxydkalium.

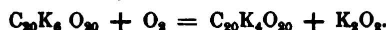
stoff mit der bekannten Farbenveränderung aus Schwarz in Grün, Roth und Gelb. Bei Luftabschlufs entwickelt sie, mit Wasser, Alkohol oder Aether in Berührung, ein mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas; sie färbt sich dann, mit Alkohol befeuchtet, an der Luft nur granatroth, nie gelb. Aus der vollkommen intacten, grau oder schwarz gefärbten Substanz, welche nach Brodie die Verbindung $C_{2n}K_nO_{2n}$ oder $C_{20}K_{10}O_{20}$ enthält, läfst sich durch Salzsäure eine von Lerch *Trihydrocarboxylsäure* genannte, in weifsen Nadeln krystallisirende Säure abscheiden, deren Formel $C_{20}H_{10}O_{20}$ der des Kohlenoxydkaliums entspricht. Aus der noch schwarzen, mit Alkohol behandelten Masse erhält man eine andere, in schwarzen Nadeln anschiefsende Säure, die *Dihydrocarboxylsäure*, $C_{10}H_4O_{10}$. War die Masse vor oder nach der Behandlung mit Weingeist mit Luft in Berührung, dann erhält man dunkel-granatrothe Nadeln von *Hydrocarboxylsäure*, $C_{20}H_6O_{20}$. Die an der Luft roth gewordene Masse enthält das Kalisalz der (für sich nicht abscheidbaren) *Carboxylsäure*, $C_{20}H_4O_{20}$, und aus diesem entsteht durch Aufnahme von Wasser die *Rhodizonsäure* mit der von Will (1) ermittelten Formel $C_{10}H_4O_6$. Aus der schwarzen Masse entsteht demnach an feuchter Luft nach den Gleichungen:



$$C_{20}K_{10}O_{20} + O_2 = C_{20}K_8O_{20} + K_2O_2$$



$$C_{20}K_8O_{20} + O_2 = C_{20}K_6O_{20} + K_2O_2$$



$$C_{20}K_6O_{20} + O_2 = C_{20}K_4O_{20} + K_2O_2.$$

eine mit dem carboxyls. Kali abschliefsende Reihe kaliumärmerer Verbindungen. Aus letzterem bildet sich dann durch Spaltung ohne Aufnahme von Wasser krokons. Kali, $C_{20}H_4O_{20} = 2\,C_{10}K_2O_{10}$, oder mit Aufnahme von Wasser rhodizons. Kali, $C_{20}K_4O_{20} + 4\,HO = 2\,C_{10}H_2K_2O_{12}$. Es ergiebt sich hieraus, dafs die schwarze Masse, je nachdem sie kürzere oder längere Zeit mit Luft und Wasser in

(1) Jahresber. f. 1861, 354.

Säuren aus Kohlenoxyd-kalium.

Berührung war, ein wechselndes Gemenge der verschiedenen Kaliumverbindungen enthalten wird. Die *Trihydrocarboxylsäure* $C_{20}H_{10}O_{20} = \left.\begin{matrix}C_{20}H_6O_{12}\\H_4\end{matrix}\right\} O_8$, erhält man aus der intacten, vor feuchter Luft geschützten Masse oder aus der Dihydrocarboxylsäure durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure, Jodwasserstoff oder Schwefelwasserstoff. Sie bildet weiſse seideglänzende Nadeln, die sich im feuchten Zustande oder bei 100° unter Umwandlung in Dihydrocarboxylsäure roth färben und sich leichter in Wasser als in Alkohol lösen. Die Salze sind so leicht veränderlich, daſs sie nicht zur Ermittelung des Moleculargewichts benutzt werden können. Die Alkalisalze sind farblos, leicht löslich, krystallisirbar, die anderen Salze sind schwer löslich; alle färben sich an der Luft sogleich schwarz oder roth. — *Dihydrocarboxylsäure*, $C_{20}H_8O_{20} = \left.\begin{matrix}C_{20}H_4O_{12}\\H_4\end{matrix}\right\} O_8$, erhält man durch Zersetzung der mit Alkohol gereinigten noch schwarzen Masse mit salzsäure- oder schwefelsäurehaltigem Weingeist als rothe, beim Verdampfen krystallisirende Flüssigkeit. Die Krystalle sind monoklinometrisch, schwarz, metallglänzend und luftbeständig selbst bei 100°; die dünneren sind holzgelb und zeigen Trichroïsmus. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether; die Lösung ist im auffallenden Licht roth, im reflectirten violett. Die Salze sind eben so leicht veränderlich wie die der vorhergehenden Säure; die der Alkalien sind schwarz, in Wasser löslich und krystallisirbar, die anderen sind blaue oder rothe Niederschläge; sie gehen durch Sauerstoffaufnahme sehr leicht in rhodizons. oder carboxyls. Salze über. Die *Hydrocarboxylsäure*, $C_{20}H_6O_{20} = \left.\begin{matrix}C_{20}H_2O_{12}\\H_4\end{matrix}\right\} O_8$, wurde zufällig bei der Darstellung der Dihydrocarboxylsäure aus einer zum Theil schon veränderten, schwarzen Masse erhalten. Sie krystallisirte aus Weingeist in langen, braunen Nadeln, welche mit Wasser sogleich in Dihydrocarboxyl-

säure und Rhodizonsäure zerfielen. Die *Carboxylsäure*, $C_{20}H_4O_{20}$, ist nicht im freien Zustande, sondern nur in der Form einiger Salze bekannt, welche aus Dihydro-, Trihydro- und Hydrocarboxylsäure durch Oxydation von Wasserstoff entstehen. Untersucht wurde ein schwarzes, an der Luft roth gewordenes Kalisalz, $C_{20}K_4O_{20}$; ein grünes krystallisirtes Kalisalz, $C_{20}HK_3O_{20}$, ein diesem entsprechendes Ammoniaksalz, $C_{20}H(NH_4)_3O_{20}$ und ein rothes, saures Kalisalz, $C_{20}H_4K_2O_{20}$. Durch Zersetzung dieser Salze mit Säuren wird nicht Carboxylsäure, sondern die nach der Gleichung $C_{20}H_4O_{20} + 4HO = 2\,C_{10}H_4O_{12}$ entstehende Rhodizonsäure abgeschieden. Die, wie eben angedeutet, durch Spaltung der Carboxylsäure sich bildende *Rhodizonsäure*, $C_{10}H_6O_{14} = \left.\begin{matrix}C_{10}HO_6\\H_3\end{matrix}\right\} O_6 + 2\,HO$ (im leeren Raum getrocknet), oder $C_{10}H_4O_{12} = \left.\begin{matrix}C_{10}HO_6\\H_3\end{matrix}\right\} O_6$ (bei 100°) bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, rhombische Prismen; die farblose, sauer reagirende, wässerige Lösung wird beim Erhitzen gelb oder morgenroth, beim Erkalten wieder farblos. Die Krystalle werden an der Luft nach und nach gelb und braunroth, bei 100° unter Wasserverlust schwarz; stärker erhitzt, zersetzen sie sich unter Rücklassung von Kohle und Bildung einer geringen Menge eines sauer reagirenden Sublimats. Die Salze sind roth und entstehen aus den vorstehend genannten Säuren wie aus dem Kohlenoxydkalium durch Aufnahme von Wasser und Sauerstoff. Ein mit der Säure und Bleizucker dargestelltes dunkelrothes, basisches Bleisalz entsprach der Formel $\left.\begin{matrix}C_{10}HO_6\\Pb_3\end{matrix}\right\} O_6 + 2\left(\left.\begin{matrix}Pb\\H\end{matrix}\right\} O_2\right)$. *Oxycarboxylsäure*, $C_{20}H_{26}O_{46}$, bildet sich bei der Behandlung der Trihydro-, Dihydro- und Carboxylsäure mit Chlor oder Salpetersäure. Sie krystallisirt in farblosen, harten, rhombischen Prismen, welche sich nicht in Alkohol oder Aether, sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in verdünnter Sal-

Säuren aus Kohlenoxydkalium.

Säuren aus Kohlenoxydkalium.

petersäure lösen. Bei 100° oder beim Behandeln mit warmem Wasser oder mit Basen färbt sich die Säure braunroth und geht (unter Gasentwickelung) in Dihydrocarboxylsäure über. Das Moleculargewicht der Säure ist nicht ermittelt, da wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit keine Salze zu erhalten sind. — Die mit der Carboxylsäure, $C_{20}H_4O_{20}$, polymere und daraus durch Spaltung des Moleculs, aus der Rhodizonsäure durch Austritt der Elemente des Wassers entstehende *Krokonsäure*, $C_{10}H_2O_{10}$, geht durch Aufnahme von Wasserstoff oder von Sauerstoff in Säuren über, welche der Dihydrocarboxylsäure und der Oxycarboxylsäure entsprechen. *Hydrokrokonsäure*, $C_{10}H_4O_{10} = \left.\begin{matrix} C_{10}H_2O_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$, entsteht durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf krokons. Kali bei 100° in verschlossenen Gefäfsen. Vermischt man das Product der Reaction mit alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich hydrokrokons. Kali, $C_{10}H_2K_2O_{10}$, als schmutzigrother Niederschlag ab, der aus heifsem Wasser in kermesrothen Nadeln krystallisirt. Die blutrothe Lösung des Salzes geht an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Alkali, in krokons. (und wenig oxals.) Kali über. Die Hydrokrokonsäure ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether und nicht krystallisirbar. Das Barytsalz, $C_{10}H_2Ba_2O_{10}$, ist ein päonienrother, in Salzsäure leicht löslicher, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag. Das Bleisalz, $C_{10}H_2Pb_2O_{10}$, ist ebenfalls ein rother Niederschlag. Eine Hydrorhodizonsäure, $C_{10}H_6O_{12}$, scheint ebenfalls zu existiren. Durch Behandlung von Krokonsäure mit Schwefelwasserstoff entsteht unter Abscheidung von Schwefel *Hydrothiokrokonsäure*, $C_{10}H_4S_2O_8$, als rothgelbe, gummiartige, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse, welche mit Alkalien in granatrothen Nadeln krystallisirende Salze, mit Metalloxyden rothe Niederschläge bildet. Das Bleisalz ist $C_{10}H_2Pb_2S_2O_8 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_2O_6 \\ Pb_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix}$; ein saures Barytsalz ist

$C_{10}H_3BaS_2O_8$. *Oxykrokonsäure* (Will's Leukonsäure) entsteht analog wie die Oxycarboxylsäure durch Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf krokons. Kali. Sie bildet einen farblosen Syrup, der über 100° gelb wird und in Krokonsäure übergeht. Schwefelwasserstoff erzeugt damit Hydrothiokrokonsäure, Zink Hydrokrokonsäure und Schwefelammonium krokons. Ammoniak. Das Bleisalz entspricht der auch von Will gefundenen Formel $C_{10}H_5Pb_3O_{18}$.

K. Kraut (1) hat mehrere Aether der Mellithsäure beschrieben. Sie bilden sich leicht durch Einwirkung von Jodäthyl, Jodmethyl oder Bromamyl auf melliths. Silber. Man entzieht dem Product der Reaction den gebildeten Aether mit heifsem Weingeist und fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung zu, wo der Aether krystallisirt. Der *Mellithsäuremethyläther*, $C_8(C_2H_3)_2O_8$, bildet farblose glänzende Blättchen, die bei 139°,3 bis 140° (corrig. 142°,3 bis 142°,8) schmelzen. Der *Mellithsäureäthyläther*, $C_8(C_4H_5)_2O_8$, schiefst in weifsen, undurchsichtigen, rautenförmigen Krystallen an, schmilzt bei 68°,7 bis 69° und wird aus seiner Lösung in Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. durch Wasser unverändert gefällt. Der *Mellithsäureamyläther* wurde (nicht ganz rein) als nicht erstarrendes Oel erhalten. Erhitzt man die weingeistige Lösung einer der vorstehenden Verbindungen mit concentrirtem Ammoniak auf 175°, so verwandelt sich ein Theil in melliths. Ammoniak, $C_8(NH_4)_2O_8 + 6HO$. Bei 150° absorbiren dieselben trockenes Ammoniak, aber aus der weingeistigen Lösung des Products krystallisirt unveränderter Aether. Erhitzt man den Mellithsäureäthyläther mit Anilin auf 150°, so entsteht ein brauner Krystallbrei, welcher bei der Behandlung mit Weingeist ein weifses, auch in Wasser unlösliches Pulver

Mellithsäure.

(1) Arch. Pharm. CX, 217; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 389; J. pr. Chem. LXXXVII, 64; Chem. Centr. 1862, 411; Rép. chim. pure V, 218.

zurückläfst, dessen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sehr ungenügend der Formel $C_{32}H_{12}N_2O_4$ entspricht. Mit dieser Formel konnte der Körper nach der Gleichung $2\,C_{12}H_7N + C_8H_2O_8 = C_{32}H_{12}N_2O_4 + 4\,HO$ entstanden sein, was noch der Bestätigung bedarf.

Bei Einwirkung der Salpetersäure auf Fette entstehende Säuren.

Azelaïnsäure.

Arppe (1) giebt jetzt an, dafs die Azelaïnsäure Laurent's identisch ist mit der Lepargylsäure von Wirz (2) und der Anchoïnsäure von Buckton (3). Man erhält sie, wie schon im Jahresbericht f. 1861, 357 angegeben ist, am vortheilhaftesten aus Ricinusöl; sie scheint nur aus fetten Säuren zu entstehen, welche nicht der Reihe $C_nH_nO_4$ angehören. Die Säure krystallisirt beim Erkalten einer mäfsig concentrirten wässerigen Lösung theils in grofsen Blättern, theils in mehrere Zoll langen abgeplatteten Nadeln. Die Krystalle sind durchsichtig, wasserklar und glasglänzend, aber nicht von bestimmbarer Form. In sehr verdünnten Lösungen bilden sich kleinere Krystallblätter, welche unter dem Mikroscope verschiedene Formen (schiefe rhombische Flächen mit spitzen Winkeln von etwa 22°; quadratische Tafeln und abgeplattete dünne Prismen) erkennen lassen. Die Säure löst sich bei 15° in 700 Th. Wasser; die heifs gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten wie die geschmolzene Säure zu einer blätterig-krystallinischen Masse. In Aether löst sich die Säure leichter, am leichtesten in Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 106°; in höherer Temperatur verflüchtigt sie sich unter theilweiser Zersetzung; die Dämpfe reizen zum Husten, jedoch minder stark als die der Bernsteinsäure. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{16}O_8$. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich; am schwierigsten löst sich das Kalksalz; die Metallsalze sind unlöslich. Sie werden alle von verdünnter Salpetersäure

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 86; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 5; Rép. chim. pure V, 149. — (2) Jahresber. f. 1857, 297. — (3) Ebendaselbst 303.

unter Ausscheidung von krystallinischer Azelaïnsäure zerlegt. Die neutralen Salze geben mit Chlorcalcium einen reichlichen krystallinischen Niederschlag; Eisenchlorid erzeugt eine ziegelfarbige, Kupfervitriol eine blaugrüne Fällung. Das Kalisalz, $C_{18}H_{14}K_2O_8 + 4\,HO$, bildet eine warzige verwitternde Masse; das Natronsalz, $C_{18}H_{14}Na_2O_8 + 2\,HO$, glasglänzende grofse Blätter. Ein Barytsalz, $C_{18}H_{15}BaO_8 + C_{18}H_{14}Ba_2O_8$, entsteht als körniger, aus Wasser krystallisirbarer Niederschlag beim Neutralisiren einer warmen concentrirten Lösung der Säure mit Barythydrat; es verwandelt sich beim Waschen mit heifsem Wasser in das pulverige Salz $C_{18}H_{14}Ba_2O_8$. Beim Neutralisiren der Säure mit kohlens. Baryt in der Siedehitze bildet sich das Salz $C_{18}H_{15}BaO_8$ als ein schweres Pulver. Das ebenfalls pulverige Strontiansalz, $C_{18}H_{14}Sr_2O_8 + 4\,HO$, scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung in warmem Wasser in krystallinischen Krusten ab; im Exsiccator bilden sich körnige Krystalle mit 2 Aeq. Wasser. Das Kalksalz, $C_{18}H_{14}Ca_2O_8$, ist sehr schwerlöslich; das verwitternde Magnesiasalz, $C_{18}H_{14}Mg_2O_8 + 6\,HO$, verhält sich dem Strontiansalz ähnlich; das Manganoxydulsalz, $C_{18}H_{14}Mn_2O_8$, ist ein schmelzbares weifses, das Nickelsalz ein apfelgrünes krystallinisches, das Kupfersalz, $C_{18}H_{14}Cu_2O_8$, ein blaugrünes, das Bleisalz, $C_{18}H_{14}Pb_2O_8$ und das Silbersalz, $C_{18}H_{14}Ag_2O_8$, ein weifses Pulver.

Azelaïnsäure.

Arppe (1) theilt weiter vorläufig mit, dafs die im Jahresbericht für 1861, 358 erwähnte, aus Wallrath durch Einwirkung von Salpetersäure entstehende, bei 130° schmelzbare Säure *Sebacylsäure*, $C_{20}H_{18}O_8$, sei. Die andere aus Wallrath erhaltene (und früher von Arppe als ein Zersetzungsproduct der bernsteinsäurehaltigen Krystallmasse betrachtete) Säure ist bei 150° schmelzende *Pimelinsäure*. Sie ist viel leichter löslich in Wasser als die

Pimelinsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 98; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 1008; Rép. chim. pure V, 151.

Korksäure, krystallisirt in mehrere Linien langen, wasserklaren Krystallen und bildet sich auch durch Oxydation der Oelsäure und der Sebacylsäure.

Glycolsäure. F. Schulze (1) hat nachgewiesen, dafs durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungsmoment auf Oxalsäure eine von ihm Oxonsäure genannte Säure entsteht, die aber identisch mit der Glycolsäure ist. Zu ihrer Darstellung erhitzt man eine Lösung von 1 Th. Oxalsäure in 10 Th. Wasser mit 1 Th. Schwefelsäure zum Sieden, fügt so lange Zinkpulver zu als sich noch Wasserstoff entwickelt und übersättigt das Filtrat mit Kalk. Die vom Gyps abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Ausfällung der Schwefelsäure mit Baryt versetzt und dann der Kalküberschufs aus der heifsen Lösung durch Kohlensäure entfernt. Vermischt man die nicht zu verdünnte Lösung des so erhaltenen Kalksalzes mit Bleizucker, oder die verdünntere Lösung mit Bleiessig, so bildet sich ein lockerer, aus mikroscopischen Nadeln bestehender Niederschlag des basischen Bleisalzes, PbO, $C_4H_3PbO_6$. Digerirt man dieses Salz mit 1 Aeq. der freien (durch Schwefelwasserstoff abgeschiedenen) Säure, so scheidet sich aus der verdampften Lösung das neutrale Bleisalz, $C_4H_3PbO_6$, in glänzenden, dem Gyps ähnlichen Krystallen des monoklinometrischen Systems ab. Die freie Säure erstarrt, zum Syrup verdampft, zu grofsen, blätterigen, zerfliefslichen Krystallen. Das basische Bleisalz bedarf zu seiner Lösung mehr als 10000 Th. kalten und nicht viel weniger siedenden Wassers; das neutrale Bleisalz erfordert annähernd 31 Th.; das Zinksalz, $C_4H_3ZnO_6 + 2HO$, 26 bis 31,6 Th.; das Kalksalz, $C_4H_3CaO_6 + 3HO$, bei 17° 80,8 Th. und das Barytsalz 7,9 Th. Wasser zur Lösung.

(1) Chem. Centr. 1862, 609, 753; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 616, 682; im Ausz. Ann. chim. phys. [3] LXVII, 366; Rép. chim. pure V, 208.

W. Heintz (1) beschreibt ausführlich die von ihm angestellten Versuche über das Verhalten des mit dem Glycocoll isomeren Glycolamids (2) gegen Basen und Säuren. Dasselbe löst sich darnach in Kali, Natron oder Barythydrat, ohne sich damit zu verbinden. Die Lösung entwickelt erst in der Wärme Ammoniak und enthält dann ein glycols. Salz. Kupferoxydhydrat wird auch in der Siedehitze von wässerigem Glycolamid nicht aufgenommen. Wässerige Salzsäure oder Salpetersäure zerlegen das Glycolamid schon in der Kälte in Glycolsäure und in ein Ammoniaksalz. Bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur absorbirt es etwas weniger als 1 Aeq. salzs. Gas unter Bildung einer gummiartigen Masse, welche sich in Wasser leicht löst und dann zersetzt; bei 130 bis 150° entsteht unter diesen Umständen neben Salmiak in Wasser schwer lösliches Glycolid. Glycolamid.

W. Heintz (3) hat die Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure genauer untersucht und gefunden, daſs sich dabei auſser Glycocoll (dessen Bildung schon von Perkin und Duppa (4), sowie von Cahours (5) beobachtet ist) zwei mit dem Glycocoll verwandte Körper, *Diglycolamidsäure* und *Triglycolamidsäure*, erzeugen. Ist die Zersetzung der Monochloressigsäure durch Ammoniak eine unvollständige, so entsteht in Folge der späteren Einwirkung von Basen auf die unzersetzte Säure auch mehr oder weniger Glycolsäure. Zur Isolirung der Zersetzungsproducte der Monochloressigsäure befolgt man am zweckmäſsigsten folgenden, von Heintz in der Di- und Triglycolamidsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 315; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 539; Chem. Centr. 1862, 1004; Rép. chim. pure V, 212; Zeitschr. f. die ges. Naturw. XX, 289. — (2) Jahresber. f. 1861, 446. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 257; CXXIV, 297; Pogg. Ann. CXV, 165; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1862, 8; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 228; J. pr. Chem. LXXXV, 295; Chem. Centr. 1862, 225; 1863, 184; Ann. chim. phys. [3] LXVII, 97; Rép. chim. pure IV, 314; V, 330; Zeitschr. f. die ges. Naturw. XX, 1. — (4) Jahresber. f. 1858, 285. — (5) Ebendaselbst 321.

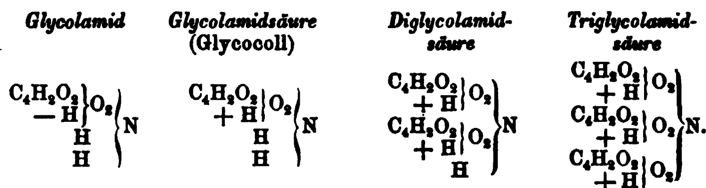
Di- und Triglycolamidsäure. zweiten Abhandlung vorläufig angedeuteten Weg. Die Lösung der Monochloressigsäure (1/4 Pfund) in Wasser (1 1/2 bis 2 Quart) wird mit einem starken Ueberschufs von Ammoniak 24 Stunden unter steter Erneuerung von Wasser und Ammoniak im Sieden erhalten und dann aus der wiederholt verdampften Lösung der gebildete Salmiak durch Krystallisation möglichst entfernt. Die braune Mutterlauge kocht man mit überschüssigem Bleioxydhydrat, bis alles Ammoniak verjagt ist und filtrirt. Der gut ausgewaschene, aus basischem Chlorblei und triglycolamids. Blei bestehende Niederschlag liefert, in heifsem Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, beim Verdampfen Krystalle von Triglycolamidsäure. Die von dem Bleiniederschlag abfiltrirte Lösung enthält nach dem Ausfällen des Blei's mit Schwefelwasserstoff Diglycolamidsäure und Glycocoll; durch Kochen dieser Lösung mit basisch-kohlens. Zink bildet sich sehr schwerlösliches, diglycolamids. Zink und lösliches Glycocollzinkoxyd. Aus der unlöslichen Zinkverbindung kann die Diglycolamidsäure durch Salzsäure und Alkohol, aus dem Glycocollzinkoxyd durch Schwefelwasserstoff das Glycocoll abgeschieden werden. Die *Triglycolamidsäure*, $C_{12}H_9NO_{12}$, bildet kleine, farb- und geruchlose, nur schwach sauer schmeckende wasserfreie Krystalle von prismatischem Habitus. Bei 190° werden sie weifs und undurchsichtig, in höherer Temperatur tritt Schmelzung und Zersetzung ein. Die Säure löst sich bei 5° in 747 Th. Wasser; in siedendem Wasser ist sie etwas löslicher, in Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Durch Salzsäure wird sie aus der concentrirten Lösung der Salze gefällt. Die schwach ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit salpeters. Silber einen weifsen, krystallinischen, mit salpeters. Quecksilberoxyd einen grau werdenden Niederschlag; schwefels. Kupferoxyd giebt in der schwach sauren Lösung des Ammoniaksalzes eine amorphe blaue, essigs. Blei eine weifse, krystallinische Fällung. Der durch Chlorbaryum entstehende, aus regulär sechsseitigen, mikroscopischen

Tafeln gebildete Niederschlag ist in heifsem Wasser leicht löslich. Chlorcalcium erzeugt erst in der Siedehitze eine Fällung. Das saure Ammoniaksalz, $C_{12}H_7(NH_4)_2NO_{12}$ + 2 HO, krystallisirt aus der mit Alkohol überschichteten wässerigen Lösung in langen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln; das Silbersalz, $C_{12}H_6Ag_3NO_{12}$, ist ein weifses, krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen verpufft. — Die *Diglycolamidsäure*, $C_8H_7NO_8$, bildet namentlich beim freiwilligen Verdunsten grofse, wasserfreie, stark sauer schmeckende Krystalle, deren Form ein rhombisches Prisma ist, mit Winkeln von etwa 129°. Sie zersetzt sich erst über 210°, löst sich bei 5° in 41 Th. und sehr leicht in kochendem Wasser. In Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Das in Wasser sehr leicht lösliche Ammoniaksalz, $C_8H_6(NH_4)NO_8$, krystallisirt in grofsen rhombischen Prismen mit dem Winkel von 95°42′. Es ist mit dem Glycocoll polymer. Das einbasische Barytsalz, $C_8H_6BaNO_8$, erhalten durch Uebersättigen der Säure mit Barytwasser und Verdampfen der heifs mit Kohlensäure behandelten Lösung, bildet eine gummiartige, unkrystallisirbare, in Wasser leicht lösliche Masse. Auch das zweibasische Barytsalz ist nicht krystallisirbar. Das in Wasser sehr schwer lösliche Zinksalz, $C_8H_5Zn_2NO_8$, bildet sich beim Kochen der Säure mit überschüssigem frisch gefälltem kohlens. Zink. Man fügt dann sehr verdünnte Essigsäure zu, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirt und löst den Rückstand in viel kochendem Wasser. Die Lösung liefert dann beim Verdampfen kleine quadratische Tafeln des Salzes. Das Silbersalz, $C_8H_5Ag_2NO_8$, entsteht als sandartiger, weifser Niederschlag durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpeters. Silber bei Gegenwart von freiem Ammoniak. Das Kupfersalz, $C_8H_5Cu_2NO_8$ + 4 HO, bildet sich durch Zersetzung des Barytsalzes mit Kupfervitriol, Verdampfen des heifsen Filtrats und Vermischen mit Alkohol in gelinder Wärme. Es ist ein blaues, in Wasser nur schwer lösliches, krystallinisches Pulver. — Von der Annahme aus-

Di- und Triglycolamidsäure.

Di und Triglycolamidsäure.

gehend, dafs die Glycolsäure, entsprechend der Formel $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\-H\end{matrix}\right\}O_2\\+H\end{matrix}\right\}O_2$, zwei ersetzbare Wasserstoffatome von verschiedenem Werth, ein positives und ein negatives, enthalte, gelangt Heintz für das neutrale Glycolamid einerseits und die Glycolamidsäuren andererseits zu den nachstehenden rationellen Formeln :



Glycolamid	*Glycolamidsäure* (Glycocoll)	*Diglycolamidsäure*	*Triglycolamidsäure*
$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\-H\end{matrix}\right\}O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\+H\end{matrix}\right\}O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\+H\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\+H\end{matrix}\right\}O_2\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\+H\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\+H\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\+H\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right\}N.$

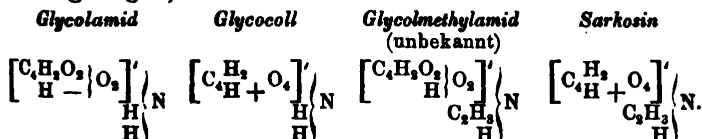
Je nachdem in der Glycolsäure der negative oder positive Wasserstoff mit dem aufserhalb des Radicals stehenden Sauerstoff durch NH_2 vertreten wird, entsteht das typische Radical $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\+H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_2\\\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}O_2$ (Aciglycolyl) als Bestandtheil des Glycocolls u. s. w., oder das Radical $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\-H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\\left.\begin{matrix}C_2H_2\\H\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right\}$ (Glycolyl), als Bestandtheil des Glycolamids (1).

A. Wurtz (2) versucht in ähnlicher Weise wie Heintz eine Erklärung der Isomerien der Glycol- und Milchsäurereihe. Er findet die Ursache, warum das eine Wasserstoffatom der Glycolsäure (oder Milchsäure) positiv, das andere negativ ist, in der Stellung, welche dieselben dem Sauerstoff gegenüber einnehmen. Durch den Uebergang des, zwei negative Wasserstoffatome enthaltenden Glycols in die einbasische Glycolsäure werde nur ein Wasserstoffatom positiv, bei weiterer Oxydation zu der zweibasischen Oxalsäure werden beide positiv (oder basisch).

(1) Vgl. auch Erlenmeyer, Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 232. — (2) Ann. chim. phys. [3] LXVII, 105.

Glycol	*Glycolsäure*	*Oxalsäure*
$O_2H -$	$O_2H +$	$O_2H +$
C_2H_2	C_2O_2	C_2O_2
C_2O_2	C_2H_2	C_2O_2
$O_2H -$	$O_2H -$	$O_2H +$

W u r t z zeigt, wie aus Glycolsäure das den negativen Wasserstoff noch enthaltende Glycolamid und wie aus Monochloressigsäure (oder Monochloracetamid) das den positiven Wasserstoff enthaltende Glycocoll entstehe. Die Verschiedenheit der den positiven oder negativen Wasserstoff enthaltenden Radicale drückt er in nachstehenden (in analoger Weise auch für die Körper der Milchsäurereihe gültigen) Formeln aus :



J. V o l h a r d (1) hat, entsprechend der Gleichung $C_4H_3ClO_4 + C_2H_5N = HCl + C_6H_7NO_4$, durch Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure Sarkosin dargestellt. Erhitzt man chloressigs. Aethyl mit einem Ueberschufs einer concentrirten wässerigen Lösung von Methylamin in zugeschmolzener Röhre auf 120 bis 130°, so ist alles Chlor der Chloressigsäure in salzs. Methylamin übergeführt. Man destillirt zuerst die freie Base ab, kocht dann die Flüssigkeit mit Barytwasser, bis kein Methylamin mehr entweicht und verdampft die Lösung nach vorsichtiger Entfernung des Baryts mittelst Schwefelsäure zum Syrup. Die sich bildende Krystallmasse von salzs. Sarkosin wird zwischen Filtrirpapier geprefst und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, wo es in glänzenden Nadeln anschiefst. Zersetzt man dieses Salz mit kohlens. Silber und verdampft das mit Thierkohle behandelte Sarkosin.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 261; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 490; Chem. Centr. 1862, 831; Ann. chim. phys. [3] LXVII, 237.

Sarkosin. Filtrat, so bilden sich nach einigen Tagen durchsichtige, süfslich schmeckende, rhombische Säulen von Sarkosin, $C_6H_7NO_4$. Bringt man einen Sarkosinkrystall in kalt gesättigte Sublimatlösung, so durchzieht sich die Flüssigkeit bald mit einer Masse feiner Nadeln. Das salzs. Sarkosin, $C_6H_7NO_4$, HCl, bildet mit Platinchlorid ein prachtvolles Doppelsalz, $C_6H_7NO_4$, HCl, $PtCl_2$, H_2O_2, welches alle von Liebig angegebenen Eigenschaften besitzt. Volhard giebt, als Ausdruck der Beziehungen beider Körper, für Sarkosin und Kreatinin die nachstehenden Formeln:



A. Borszczow (1) hat einige Versuche über das Verhalten des Sarkosins zu salpetriger Säure angestellt. Er erhielt dabei keine Milchsäure, wohl aber ein syrupartiges saures Product, in dem er die Anwesenheit von Glycolsäure für möglich hält.

H. Kolbe (2) spricht die Vermuthung aus, dafs die von Heintz als Diglycolamidsäure beschriebene Säure Asparaginsäure sein könne, mit der sie die Zusammensetzung, aber nicht die Löslichkeit theilt. Die Triglycolamidsäure stehe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Citronensäure in derselben Beziehung, wie die Asparaginsäure zur Aepfelsäure. Durch Einwirkung von salpetriger Säure würde in diesem Fall aus Diglycolamidsäure Aepfelsäure, aus Triglycolamidsäure Citronensäure entstehen. A. Wurtz (3) hält es für wahrscheinlich, dafs unter diesen Umständen aus der Diglycolamidsäure die mit der Aepfelsäure isomere Diglycolsäure entstehe und dafs demnach die erstere isomer aber nicht identisch mit der Asparaginsäure sei. Beim Erhitzen von

(1) Aus der Würzburger naturw. Zeitschr. II, 71 in Chem. Centr. 1862, 768. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 99; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 56; Rép. chim. pure V, 264. — (3) Rép. chim. pure V, 264.

diglycols. Ammoniak bei Gegenwart von etwas kohlens. Ammoniak sublimirte ein krystallinisches Amid, welches sich in Wasser weit leichter löste, als Asparagin.

Bei der trockenen Destillation von saurem diglycols. Ammoniak (1), $C_8H_5(NH_4)O_{10}$, bildet sich, nach einer vorläufigen Mittheilung von Heintz (2), nicht Diglycolamidsäure, $C_8H_7NO_8$, sondern, entsprechend der Gleichung $C_8H_5(NH_4)O_{10} = C_8H_5NO_6 + 4HO$, eine Säure, welche die Zusammensetzung der noch nicht bekannten Fumar- oder Maleïn-Aminsäure, $C_8H_5NO_6$, besitzt. Das saure diglycols. Ammoniak liefert beim Erhitzen zuerst ammoniakhaltiges Wasser, dann ein krystallinisch erstarrendes Destillat, welches aus Alkohol wie aus Wasser in langen Nadeln oder auch in kleinen rhombischen Prismen krystallisirt. Die Lösung reagirt sauer und wird durch Platinchlorid nicht gefällt. Durch Sättigen mit Barytwasser erhält man ein Barytsalz, welches beim freiwilligen Verdunsten in grofsen farblosen Krystallen anschiefst.

W. Heintz (3) hat nach einem analogen Verfahren, wie es Wurtz (4) zur Erzeugung des Butyrylmilchsäureäthers eingeschlagen hat, durch Einwirkung von essigs. Natron auf Monochloressigsäureäther den Aether der Acetoxacetsäure (Acetoglycolsäure) dargestellt. Man erhitzt 4 Th. Monochloressigsäureäther mit 3 Th. geschmolzenem und gepulvertem essigs. Natron in einem zugeschmolzenen Rohr so lange auf 165 bis 175°, bis in den ätherischen Auszug der Mischung kein Chlor mehr übergeht, oder man erhitzt das in Aether lösliche Product des ersten (neunstündigen) Erhitzens nach dem Verjagen des Aethers nochmals 24 Stunden lang mit dem gleichen

Acetoxacetsäure.

(1) Jahresber. f. 1859, 362; f. 1861, 440. — (2) Pogg. Ann. CXVI, 632; Chem. Centr. 1862, 848; Rép. chim. pure V, 42. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXXIII, 325; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 536; Chem. Centr. 1862, 1000; Rép. chim. pure V, 210; Zeitschr. f. die ges. Naturw. XX, 298. — (4) Jahresber. f. 1859, 294.

Acetoxacetsäure.

Gewicht essigs. Natron auf 175°, und unterwirft den in Aether löslichen Theil der wiederholten fractionirten Destillation unter Auffangung des bei 178 bis 180° übergehenden Products. Der so erhaltene Aether der Acetoxacetsäure, $C_{12}H_{10}O_8 = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$, ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von fruchtartigem Geruch. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether und auch in viel Wasser mit nur schwach saurer Reaction. Der Siedepunkt liegt bei 179°, das spec. Gew. ist (annähernd) bei 17° = 1,0993, die Dampfdichte 5,19, berechnet 5,05. Mit wässerigem Ammoniak zerfällt der Aether in Glycolamid, Acetamid, essigs. und glycols. Ammoniak; mit alkoholischem Ammoniak entsteht Glycolamid, Acetamid und Alkohol. Vermischt man die wässerige Lösung des Aethers mit etwas weniger als 1 Aeq. Kalkhydrat und verdampft dann die mit Kohlensäure gesättigte Lösung im leeren Raum, so krystallisirt zuerst glycols. Kalk und dann acetoxacets. Kalk, $C_8H_5CaO_8 + 2HO = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2\\Ca\end{matrix}\right\}O_2 + 2HO$, in kleinen, prismatischen, in Wasser sehr leicht löslichen Krystallen aus, welche von beigemengtem essigs. Kalk durch Umkrystallisiren und Behandeln mit wässerigem Weingeist zu befreien sind. Das Kalksalz ist sehr schwer löslich in Alkohol und zerfällt beim Kochen mit Kalkhydrat in essigs. und glycols. Kalk. Das entsprechende Barytsalz ist eine gummiartige, in Alkohol kaum lösliche, unkrystallisirbare Masse.

Aethsulfacetsäure.

Erhitzt man nach einer vorläufigen Mittheilung von Erlenmeyer und Lisenko (1) monochloressigs. Aethyl mit Natriummercaptid in einem verschlossenen Rohr auf 100°, so lange sich Chlornatrium ausscheidet und behandelt dann mit Wasser, so erhält man eine gelbe, ätherisch

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 134.

riechende Flüssigkeit, welche für sich keinen constanten Siedepunkt besitzt, im Kohlensäurestrom bei 100° destillirt und deren Analyse der Formel des Aethyläthers der Aethsulfacetsäure $C_4H_2(C_4H_5)_2S_2O_4$ entspricht. Mit Phosphorsuperchlorid liefert dieser Aether neben Phosphorchlorür verschiedene schwefelhaltige, noch nicht näher untersuchte Producte. Monochlorpropionsäureäther liefert mit Natriummercaptid den Aether der Aethsulfopropionsäure.

Monosulfoglycolsäure.

Von der Beobachtung ausgehend, daſs die Sulfhydrate von Alkoholradicalen bei der Oxydation mit Salpetersäure für je 2 Aeq. (S_2) des abgegebenen Schwefels 6 Aeq. (O_6) Sauerstoff aufnehmen, hat L. Carius (1) die Umwandlung der Monosulfoglycolsäure, $\left.\begin{matrix} C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O_2 \\ S_2 \end{matrix}$ in Sulfoessigsäure, $\left.\begin{matrix} S_2O_2 \\ C_4H_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_6$, mit Erfolg versucht. Die Monosulfoglycolsäure erhält man durch 3- bis 4stündiges Sieden einer concentrirten wässerigen (mit Schwefelwasserstoff gesättigten) Lösung von 5 Th. Kaliumsulfhydrat mit 3 Th. Monochloressigsäure. Die Lösung muſs so concentrirt sein, daſs sie gegen 100° siedet; sie wird im Oelbad erhitzt, um das durch die Abscheidung von Chlorkalium bedingte Stoſsen zu vermeiden. Das Product der Einwirkung wird in dem dreifachen Vol. wässerigen Ammoniaks gelöst und die Lösung mit einem Ueberschuſs von Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag von monosulfoglycols. Baryt wird nach dem unvollständigen Auswaschen mit concentrirtem Ammoniak gepreſst, in heiſsem Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt. Aus dem in kaltem Wasser unlöslichen Bleisalz erhält man die Säure durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats, zuletzt in niederer Temperatur. Die reine Mono-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 43; Chem. Centr. 1862, 961; Verhandl. des naturhistorisch-medic. Vereins zu Heidelberg II, 203; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 632.

Monosulfo-glycolsäure.

sulfoglycolsäure bildet eine zähe, gelbliche, amorphe Masse, welche sich sehr leicht mit stark saurer Reaction in Wasser und Alkohol löst. Die concentrirte Säure färbt sich schon bei 100° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Das durch Neutralisiren mit kohlens. Kali erhaltene Kalisalz krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in meist besenförmig vereinigten, spitzen, zerfließlichen Nadeln; es ist in Alkohol unlöslich und erst über 100° zersetzbar. Das Barytsalz, $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\HBa\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}$, bildet ein weißes, amorphes Pulver oder kurze durchsichtige, meist sternförmig gruppirte Nadeln; es ist leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol und in concentrirtem Ammoniak. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei dem Kochen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Das Bleisalz, $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\HPb\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}$, ist ein amorpher, käsiger Niederschlag, der sich auch in kochendem Wasser nur wenig löst. Das Silbersalz, $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\HAg\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}$, verhält sich ganz ähnlich und wird am Licht schwarz. Monosulfoglycols. Aethyl, $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_2\\H, C_4H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}$, erhält man durch mehrstündiges Kochen der alkoholischen, mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzten Lösung der Säure und Fällen mit Wasser als gelbliches, beim Erwärmen schwach nach Mercaptan riechendes Oel, welches gegen 200° unter Bildung von viel Schwefeläthyl und wenig Mercaptan zersetzt wird. — Erwärmt man 1 Mol. Monosulfoglycolsäure mit 2 Mol. Salpetersäure, die mit 2 Vol. Wasser verdünnt ist, im Wasserbad, bis der Rückstand frei ist von Monosulfoglycolsäure (also nach der Ausfällung mit essigs. Blei auf Ammoniakzusatz keinen Niederschlag mehr giebt), so erhält man einen Syrup, der neben wenig Oxalsäure und Schwefelsäure nur aus Sulfoessigsäure besteht. Bei Anwendung concentrirterer oder überschüssiger Salpetersäure bildet sich fast nur Oxalsäure und Schwefelsäure. Zur Gewinnung der reinen Sulfoessigsäure

neutralisirt man den in viel Wasser gelösten Syrup mit kohlens. Blei und zersetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff. Beim vorsichtigen Verdampfen der sauren Flüssigkeit bleibt ein zäher, mit wasserhellen, bei 60° schmelzbaren Säulen gemengter Rückstand, der sich über 150° zersetzt und mit concentrirter Schwefelsäure in schweflige Säure, Kohlensäure und Disulfomotholsäure zerfällt. Der sulfoessigs. Baryt, $C_4H_2O_2\left\{\begin{matrix}S_2O_2\\ \\ Ba_2\end{matrix}\right\}O_6 + 2HO$, ist schwer löslich selbst in kochendem Wasser und bildet harte, meist zu Krusten verwachsene Krystalle, das entsprechend zusammengesetzte, aber wasserfreie Bleisalz ist ebenfalls schwer löslich.

Isodiglycolätbylensäure.

Ueber die schon im Jahresbericht f. 1861, 723 erwähnte, durch Einwirkung von Brom auf Milchzucker entstehende Säure haben L. Barth und H. Hlasiwetz (1) Näheres mitgetheilt. Sie bildet sich bei 5- bis 6stündigem Erhitzen von je 30 Grm. Milchzucker (1 Aeq.) mit 60 Grm. Brom (4 Aeq.) und $^1/_2$ Liter Wasser auf 100° in starken wohlverschlossenen Flaschen. Die etwas verdünnte gelbliche Lösung wird mit feuchtem Silberoxyd (oder auch Bleioxyd) neutralisirt, die filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff zerlegt, in gelinder Wärme verdunstet, zur Entfernung von etwas Kalk mit Weingeist vermischt und nach dem Verjagen des letzteren heifs mit kohlens. Cadmiumoxyd gesättigt. Aus der mit Thierkohle entfärbten, schwach sauren Lösung erhält man das Cadmiumsalz in krümlich verwachsenen Drusen. Zur Darstellung der Säure wird das mit Wasser zu einem dünnen Brei zerriebene Cadmiumsalz heifs mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zum Syrup verdampft, der allmälig zu einer weichen, hygroscopischen Krystallmasse erstarrt. Die stark sauer schmeckende Säure schmilzt schon bei 100° und verbrennt

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 96; Wien. Acad. Ber. XLV, 2. Abtheil., 41; J. pr. Chem. LXXXVII, 257; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 234; Chem. Centr. 1862, 582; Rép. chim. pure IV, 234.

Isodiglycoläthylensäure.

auf Platin mit dem Geruch des Zuckers. Die alkoholische Lösung wird durch Aether flockig gefällt. Die Lösung der Säure giebt mit Bleizucker, Bleiessig, salpeters. Quecksilberoxyd, Aetzbaryt und Kalkwasser keinen Niederschlag. Mit Ammoniak versetzte Bleizuckerlösung erzeugt einen dicken weifsen Niederschlag. Das Ammoniaksalz liefert beim Erhitzen mit salpeters. Silber einen Silberspiegel und reducirt alkalische Kupferlösung. Die Säure dreht die Polarisationsebene; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{10}O_{12}$; über Schwefelsäure getrocknet enthält sie 13,9 pC. Wasser (3 HO). Sie ist darnach isomer mit der Diglycoläthylensäure von Wurtz, wefshalb Barth und Hlasiwetz den Namen *Isodiglycoläthylensäure* vorschlagen. Das Ammoniaksalz, $C_{12}H_9(NH_4)O_{12} + H_2O_2$, krystallisirt in grofsen, 4 bis 5 MM. breiten, glashellen Krystallen des monoklinometrischen Systems; es löst sich in Wasser, kaum in Weingeist und verliert erst bei 120° den ganzen Wassergehalt. Das leichtlösliche, durch Alkohol als klebrige Masse fällbare Kalisalz ist nicht krystallisirt zu erhalten; das Natronsalz, $C_{12}H_9NaO_{12}$, 2 HO (bei 100°), bildet büschelförmige Prismen, die im lufttrockenen Zustande noch weitere 4 HO (14,1 pC.) enthalten. Das Kalksalz, $C_{12}H_9CaO_{12} + 7$ HO, krystallisirt in Rinden und aus verdünnterer Lösung in grofsen glänzenden Tafeln; es verliert bei 100° 4 HO, bei 140° ist es wasserfrei. Es existirt auch ein Kalksalz, welches nur halb so viel Wasser als das vorstehende enthält. Das Baryt- und Strontiansalz ist gummiartig. Ein Cadmiumsalz, $C_{12}H_9CdO_{12} + 3$ HO, krystallisirt aus heifs gesättigter Lösung in monoklinometrischen Nadeln, die zu krümlichen Aggregaten verwachsen sind; ein anderes, $C_{12}H_9CdO_{12} + 6$ HO, schiefst aus verdünnten Lösungen oder aus der Mutterlauge bei langsamer Verdunstung in ausgebildeten, meist büschelförmig verwachsenen Krystallen desselben Systems an. Beide Salze, namentlich das erstere, sind schwerlöslich in Wasser

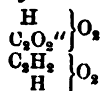
und verlieren ihren Wassergehalt erst bei 150⁰ vollständig. Isodiglycoläthylensäure. Das Kupfersalz ist löslich, amorph; das Silbersalz ist ein gelatinöser, leicht zersetzbarer und nur in concentrirter Lösung entstehender Niederschlag; der mittelst Bleizucker und Ammoniak sich bildende weifse Niederschlag hat eine der Formel $C_{12}H_9PbO_{12} + 4\,PbO + HO$ am nächsten entsprechende Zusammensetzung. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht vorzugsweise Schleimsäure, mit schmelzendem Kali Essigsäure und Oxalsäure. Die Beziehung der Isodiglycoläthylensäure zum Milchzucker ergiebt sich aus der Gleichung: $C_{12}H_{12}O_{12} + O_2 = C_{12}H_{10}O_{12} + 2\,HO$. Eine Bromverbindung, deren Bildung der der Säure vorherginge, läfst sich nicht isoliren, und in der Voraussetzung, dafs durch einfache Addition des Broms zum Milchzucker die Verbindung $C_{12}H_{10}O_{10}Br_2$ entstehe, würde die Bildung der Säure mit Silberoxyd der Gleichung $C_{12}H_{10}O_{10}Br_2 + 2\,AgO = C_{12}H_{10}O_{12} + 2\,AgBr$ entsprechen. In der That erhält man auch die Säure in derselben Menge (neben weniger Kohlensäure und ohne dafs das bromhaltige Nebenproduct sich bildet) bei der Einwirkung von nur 2 Aeq. Brom auf 1 Aeq. Milchzucker. Sättigt man die Lösung (statt mit Silberoxyd) mit kohlens. Natron und erhitzt zum Sieden, so nimmt sie wieder saure Reaction an, wie diefs Kekulé bei der Dibrombrenzweinsäure beobachtete. Die nochmals neutralisirte Lösung liefert dann Krystalle von isodiglycoläthylens. Natron. Die Säure entsteht demnach auch durch die zersetzende Wirkung stärkerer Basen. — Barth und Hlasiwetz geben noch an, dafs dieselbe (nur im Drehungsvermögen abweichende) Säure auch aus arabischem Gummi entsteht; mit Stärkmehl entsteht wenig einer sauren Masse, aus der keine krystallisirbare Verbindung zu gewinnen ist; Mannit, Rohr- und Traubenzucker erzeugen Bromwasserstoffsäure, welche ihrerseits die Bildung humusartiger Körper bedingt.

C. W. Blomstrand (1) macht, mit Bezug auf vorstehende Arbeit von Barth und Hlasiwetz, die vorläufige Mittheilung, dafs er die Bildung von Säuren durch die oxydirende Einwirkung von Brom auf verschiedene organische Substanzen bei Gegenwart von Wasser (und unterstützt durch directes Sonnenlicht) beobachtet habe. Aus Benzol entstehe wenigstens eine, aus Toluol zwei Säuren; ebenso lassen sich aus Mannit, Zucker, Glycerin, Harnsäure u. s. w. Oxydationsproducte von saurer Natur erhalten.

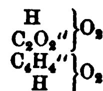
Milchsäure. J. Wislicenus (2) hat die Methyl- und Acetylmilchsäure dargestellt, indem er für erstere nicht wie Perkin (3) oder Wurtz und Friedel (4) von einem Aether der Milchsäure, sondern vom milchs. Natron, $C_6H_5NaO_6$, ausging. Dieses meist amorphe, zerfliefsliche Salz wurde durch Sättigen der Säure mit kohlens. Natron, Eintrocknen bei 120°, Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether rein erhalten. Es läfst sich durch län-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 248; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 487; Chem. Centr. 1862, 831. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 41; Zeitschr. für die ges. Naturw. VII, 1, 237; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 83. — (3) W. H. Perkin (Chem. News III, 81; Zeitschr. Chem. Pharm. 1861, 161) entwickelt in einer Abhandlung über die Molecularconstitution der Glycol- und Milchsäure die Ansicht, dafs diese beiden Säuren, wie sich diefs in den von Ihm aufgestellten Formeln :

Glycolsäure



Milchsäure



ausdrücke, die Eigenschaften eines Alkohols und einer Säure in sich vereinigten. Ihre einbasische Natur sei davon abzuleiten, obwohl sie den zweiatomigen (zwei Mol. Wasser entsprechenden) Säuren zuzuzählen seien. Als Stütze dieser Ansicht betrachtet Perkin die Thatsache, dafs der Milchsäureäther Natrium unter Wasserstoffentwickelung auflöse, wie ein Alkohol, und ebenso mit Chloracetyl oder Chlorsuccinyl unter Entwickelung von Chlorwasserstoff ätherartige Verbindungen erzeuge. — (4) Jahresber. f. 1861, 373.

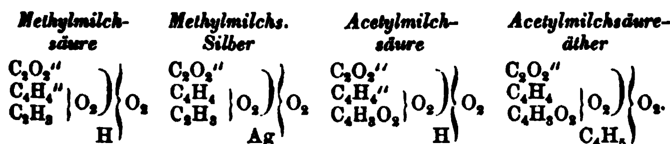
geres Erhitzen auf 150° völlig austrocknen und ist dann eine amorphe, gelbliche Masse, welche bei 100° erweicht und bei 150° dickflüssig wird. Erwärmt man dasselbe unter Umrühren mit Natrium auf 130 bis 150°, so lange noch unter Wasserstoffentwickelung eine Einwirkung stattfindet, so erhält man eine gelbliche, harte, bei 130° erweichende Masse, ein Gemenge von milchs. Natron mit *Natriumdilactat*, $C_8H_4Na_2O_6$, welches an der Luft zerfliefst und mit Wasser in milchs. Natron und Natronhydrat (welches an der Luft in kohlens. Natron übergeht) zerfällt. Auch die Lösung in absolutem Alkohol setzt an der Luft kohlens. Natron ab. Erhitzt man das gepulverte Salz mit einer dem verbrauchten Natrium äquivalenten Menge von trockenem Jodmethyl und etwas absolutem Alkohol auf 110 bis 120°, so entsteht ein feinkörniger Brei, welcher an Aether eine kleine Menge einer opiumartig riechenden Flüssigkeit abgiebt; der in Wasser und in Alkohol lösliche Theil besteht aus Jodnatrium, milchs. Natron und methylmilchs. Natron. Zur Isolirung der Methylmilchsäure fällt man das Jod mit schwefels. Silber aus, verdampft (nach der Entfernung des Silberüberschusses mit Schwefelwasserstoff) das mit kohlens. Natron übersättigte Filtrat zur Trockne und behandelt mit absolutem Alkohol. Die Lösung wird nach dem Verdunsten des Alkohols mit neutralem schwefels. Zink eingetrocknet, der Rückstand heifs mit starkem Alkohol ausgekocht und nach dem Auskrystallisiren des meisten milchs. Zinks, $C_6H_5ZnO_6 + 3HO$, das durch wiederholtes Lösen in absolutem Alkohol gereinigte, gummiartige methylmilchs. Zink in wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die verdampfte Flüssigkeit lieferte durch Ausziehen mit wasserfreiem Aether und nochmaliges Verdunsten die farblose, syrupartige Methylmilchsäure, welche mit Wasserdämpfen sich leicht verflüchtigt und, wie es scheint, unzersetzt destillirbar ist. Das durch Sättigen der Säure mit kohlens. Silber und Verdampfen im leeren Raum erhaltene Silbersalz,

Milchsäure.

Milchsäure. $C_6H_4(C_2H_3)AgO_6$, ist eine amorphe, spröde, am Licht wie bei 110° leicht zersetzbare Masse. In ähnlicher Weise wie Perkin (S. 298) hat Wislicenus durch Einwirkung von Chloracetyl auf den gewöhnlichen Milchsäureäther, $C_6H_5(C_4H_5)O_6$ (1), den Acetylmilchsäureäther und die Acetylmilchsäure dargestellt. Vermischt man reinen Milchsäureäther mit etwas mehr als 1 Mol. Chloracetyl, so tritt unter Entwickelung von salzs. Gas eine heftige Einwirkung ein und die einige Zeit in gelindem Sieden erhaltene Flüssigkeit liefert bei fractionirter Destillation in dem zwischen 176 und 177° übergehenden Antheil eine reichliche Menge von Acetylmilchsäureäther, $C_6H_4(C_4H_5)(C_4H_3O_2)O_6$. Derselbe ist farblos, neutral, von obstartigem Geruch und mit Wasser nicht mischbar; bei längerem Stehen damit wird er vollkommen zersetzt, indem die Flüssigkeit stark saure Reaction annimmt. Aus der alkoholischen Lösung wird er durch Wasser gefällt. Der Siedepunkt liegt bei 733^{mm} B. bei 177°; das spec. Gew. ist = 1,0458 bei 17°; Die Dampfdichte gef. = 5,69; ber. = 5,54. Erhitzt man den Acetylmilchsäureäther mit 2 Vol. Wasser zwei bis drei Stunden auf 150° (bis die erkaltende Flüssigkeit sich nicht mehr trübt), so erfolgt vollkommene Spaltung in Alkohol und in Acetylmilchsäure, bei längerem Erhitzen entsteht Milchsäure und Essigsäure (neben etwas Essigäther). Unterwirft man die nur bis zur Bildung der Acetylmilchsäure erhitzte Flüssigkeit der Destillation, so geht zuerst Alkohol, dann wässerige Säure über, während der auf 200° erhitzte Rückstand aus fast reiner (etwas Milchsäure enthaltender) *Acetylmilchsäure* besteht. Dieselbe bildet einen rein sauer

(1) Den Milchsäureäther erhält man, nach Wislicenus, aufser auf dem von Strecker (Jahresber. f. 1852, 495) oder von Wurtz und Friedel (Jahresber. f. 1861, 378) angegebenen Wege auch ziemlich leicht durch rasches Einleiten von Alkoholdampf in auf 170 bis 180° erhitzte Milchsäure und Aufsammeln des Destillats in einer auf 120 bis 125° erhitzten Vorlage. Durch fractionirte Destillation befreit man dasselbe von einem Gehalt an Milchsäure.

schmeckenden, in Wasser leicht löslichen Syrup, der für sich nicht ohne Zersetzung destillirbar ist. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich die Säure unter theilweiser Zersetzung in Essigsäure und Milchsäure. Der durch vorsichtiges Sättigen der Säure mit kohlens. Baryt erhaltene *acetylmilchs. Baryt* ist ein farbloser Syrup, welcher unter der Luftpumpe zu einer gummiartigen spröden Masse von der Formel $C_6H_4(C_4H_3O_2)BaO_6 + 4\,HO$ eintrocknet; das bei 100° getrocknete Salz enthält nur 2 Aeq. Wasser, bei 140° wird es wasserfrei. Es löst sich leicht in Wasser und in absolutem Alkohol, nicht in Aether; beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in milchs. und essigs. Baryt. Sättigt man die Acetomilchsäure mit kohlens. Zink, so bildet sich ebenfalls milchs. und essigs. Zink; zersetzt man aber acetylmilchs. Baryt genau mit schwefels. Zink, so löst absoluter Alkohol aus dem im leeren Raum verdampften Filtrat *acetylmilchs. Zink*, $C_{10}H_7ZnO_8$, welches zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, in wässeriger wie alkoholischer Lösung aber leicht in Milchsäure, Essigsäure und in deren Salze zerfällt. Die von Wislicenus in seiner Abhandlung entwickelte Ansicht (1) über die Constitution der von ihm beschriebenen Verbindungen ergiebt sich aus den nachstehenden, von Ihm aufgestellten rationellen Formeln : Milchsäure.



C. Finck (2) hat das Verhalten der Brenztraubensäure zu Baryt untersucht, um zu ermitteln, ob sie sich der vielleicht homologen Glyoxylsäure $C_4H_2O_6$ ähnlich ver- Brenztraubensäure.

(1) Bemerkungen zu dieser Ansicht hat E. Erlenmeyer (Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 90) gemacht. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 182; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 426; Rép. chim. pure IV, 440.

Brenztraubensäure. halte. Sättigt man das aus Essigsäure und Brenztraubensäure bestehende, zwischen 130 und 160° übergehende Product der trockenen Destillation der Weinsäure mit überschüssigem Baryt, so entsteht ein Niederschlag von basisch-brenztraubens. Baryt, $3 C_6H_3BaO_6 + BaO, HO$, der in warmem Wasser, leichter in Säuren löslich ist und durch Kochen mit Wasser zersetzt wird. Finck vermuthet, der Uebergang der krystallinischen Modification der brenztraubens. Salze in die amorphe beruhe auf einer Verdreifachung des Moleculs, in der Art, dafs die aus den amorphen Salzen abgeschiedene nicht flüchtige Säure die Formel $C_{18}H_{12}O_{18} = 3 C_6H_4O_6$ habe. Bei 6- bis 10stündigem Kochen des Barytsalzes mit überschüssigem Barythydrat verwandelt sich der amorphe Niederschlag in krystallinischen oxals. Baryt und die überstehende Flüssigkeit enthält das Barytsalz einer neuen Säure, der *Uvitinsäure*. Man erhält sie nach Entfernung des Baryts mittelst Kohlensäure und dann mit Schwefelsäure, als gefärbten, nach und nach krystallinisch werdenden Syrup, der durch Waschen mit Wasser, Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Weingeist, Lösen in Barytwasser und Fällen mit Salzsäure gereinigt wird. Die so gewonnene Säure bildet ein krystallinisches, in Wasser nur wenig, in Aether und Weingeist leicht lösliches Pulver. Aus letzteren schiefst es in sternförmigen Krystallen an. Die Säure hat die Formel $C_{18}H_8O_8$; sie schmilzt bei 287°, erstarrt bei 285° und sublimirt in Blättchen. Das Kalisalz ist wie das Natronsalz leicht löslich in Wasser und aus wässeriger Lösung durch Alkohol fällbar; das Ammoniaksalz ist auch in Weingeist löslich; das Baryt- und das Kalksalz krystallisiren nur schwierig. Das Silbersalz, $C_{18}H_6Ag_2O_8$, ist schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Das Ammoniaksalz wird durch Eisenchlorid rothgelb, durch Bleizucker und Sublimat weifs, durch Kupfervitriol hellgrün gefällt. — Die syrupartige Flüssigkeit, aus der sich die Uvitin-

säure abschied, enthält eine andere, *Uvitonsäure* genannte, nicht krystallisirbare und nicht flüchtige Säure. Diese ist mischbar mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnifs, löst sich auch in Aether und zersetzt kohlens. Metalloxyde unter Bildung neutraler, meist in Wasser leicht löslicher, amorpher Salze. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Eisenoxyd-, Quecksilber-Oxydul- und -Oxydsalzen, mit Bleizucker und salpeters. Silber in Wasser unlösliche Niederschläge. Die in Wasser löslichen Salze werden, mit Ausnahme der Alkalisalze, durch Weingeist gefällt. Das Barytsalz, $2C_{18}H_{10}O_{12}$, $5BaO + 4HO$, ist ein weifses, in Wasser leicht lösliches Pulver; das Zinksalz, $2C_{18}H_{10}O_{12}$, $5ZnO + 12HO$, und das Kupfersalz, $C_{18}H_{10}O_{12}$, $3CuO + 4HO$, lösen sich in Wasser unter Hinterlassung von etwas Oxydhydrat; das Bleisalz, $2C_{18}H_{10}O_{12}$, $5PbO + 5HO$, ist gelblichweifs, in Wasser unlöslich. Die Formel der Uvitonsäure ist demnach $C_{18}H_{12}O_{14}$, in der Voraussetzung, dafs die neutralen Salze 2 Aeq. Base enthalten. Mit concentrirter Salpetersäure behandelt, liefert die Uvitonsäure neben Oxalsäure auch Krystalle von Uvitinsäure. Finck erklärt die Bildung der Uvitinsäure $C_{18}H_8O_8$ und der Uvitonsäure $C_{18}H_{12}O_{14}$ aus der modificirten Brenztraubensäure, $C_{18}H_{12}O_{18}$, durch eine Reduction der letzteren, wobei ein Theil durch Sauerstoffaufnahme in Oxalsäure, der andere Theil unter Sauerstoffabgabe in Uvitin- und Uvitonsäure übergeht, ähnlich wie die Glyoxylsäure unter denselben Bedingungen in Oxalsäure und Glycolsäure zerfällt. Brenztraubensäure.

Nach Analysen von W. G. Zeyer (1) sind die Niederschläge, welche durch Mineralsäuren in einer wässerigen Lösung von Brechweinstein entstehen, basische Salze des Antimonoxydes, welche sowohl Weinsäure wie die als Fällungsmittel verwendete Mineralsäure als wesent- Weinsäure.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 161.

Weinsäure. liche Bestandtheile, aber in sehr wechselndem Verhältniſs enthalten. Sie sind kalifrei, etwas in der Mineralsäure löslich und geben bei längerem Waschen mit Wasser die Säuren ab, unter Rücklassung von reinem Antimonoxyd.

H. Schiff (1) zeigt im Anschluſs an eine frühere Mittheilung (2), daſs die Weinsäure in dem bei 200° getrockneten Brechweinstein (der von Laurent und Gerhardt als isoweins. Salz, $C_8H_2M(SbO_2)O_{12}$, betrachtet wurde) in ihren Eigenschaften nicht verändert ist. Eine frisch bereitete Lösung von bei 220° getrocknetem Brechweinstein verhält sich genau wie die des gewöhnlichen Salzes; die von Berzelius aus dem bei 220° getrockneten Salz mittelst absolutem Alkohol und Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure ist nichts anderes als Aetherweinsäure. Aus dem basisch-weins. Blei, $Pb_2O_2, C_8H_4Pb_2O_{12}$, entsteht bei 130° das Salz $C_8H_2Pb_4O_{12}$, woraus sich ergiebt, daſs die Weinsäure vierbasisch ist und daſs die bei 200° getrockneten weins. Salze mit den isoweins. Salzen nicht identisch sind.

Diweinsäure. H. Schiff (3) theilt vorläufig mit, daſs er durch directe Verbindung von weins. Salzen mit Weinsäureanhydrid Salze der *Diweinsäure*, $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_8\\C_8H_4O_8\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$, und auch den Aether derselben dargestellt habe. Fügt man 1 Aeq. Weinsäureanhydrid zu 1 Aeq. geschmolzener Weinsäure, so entsteht eine zerflieſsliche Masse, welche sich verhält wie längere Zeit geschmolzene Weinsäure. Die Diweinsäure ist nicht krystallisirbar; sie bildet, selbst mit Kupfer, Silber und Aethyl, in Wasser sehr leicht lösliche Salze, welche durch Alkohol syrupartig oder in voluminösen, zu einer hornartigen Masse eintrocknenden Flocken gefällt werden. Die Diweinsäure ist nach Schiff identisch mit

(1) Compt. rend. LV, 511; Rép. chim. pure IV, 438; Chem. Centr. 1863, 239; J. pr. Chem. LXXXVIII, 246. — (2) Jahresber. f. 1857, 221. — (3) Compt. rend. LIV, 1075; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 375; J. pr. Chem. LXXXVIII, 315.

der Isoweinsäure; ein Gemenge der letzteren mit Metaweinsäure sei Fremy's Tartralsäure. — Die Bernsteinsäure verwandele sich bei der Sublimation unter Verlust von $^1/_2$ Mol. Wasser in Dibernsteinsäure, $\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$.

Traubens. Kali.

Nach Messungen von V. v. Lang (1) ist das traubens. Kali $C_8H_4K_2O_{12} + 4\,HO$ (dessen Gehalt an Krystallwasser von K. v. Hauer dieser Formel entsprechend gefunden wurde) monoklinometrisch. Aus der Combination $\infty P \infty$, $(\infty P \infty)$, $0P$, $(P\infty)$, $(2P\infty)$, $2P\infty$, ∞P, $\infty P^5/_3$, $-P$, $+P$, $+(P2)$ wurde das Verhältniss der Klinodiagonale zur Orthodiagonale zur Hauptaxe $= 0{,}9134 : 1 : 0{,}7586$ und der schiefe Axenwinkel $= 92^0 35'$ gefunden $(P\infty) : (\infty P \infty) = 97^0 9'$, $(2P\infty) : (\infty P \infty) = 146^0 35'$, $2P\infty : 0P = 122^0 56'$, $\infty P : \infty P \infty = 137^0 37'$, $\infty P : 0P = 88^0 6'$, $\infty P^5/_3 : 0P = 87^0 43'$, $-P : 0P = 132^0 43'$. Da Pasteur (2) dieselbe Verbindung als isomorph mit dem traubens. Ammoniak angiebt, verweist Lang auf künftige Untersuchungen, welche zwischen der Annahme einer Dimorphie oder der Nichtexistenz eines rhombischen traubens. Kali's entscheiden sollen.

Aposorbin- u. Mesoweinsäure.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Sorbin, welches die Polarisationsebene nach links dreht, bilden sich, nach Dessaignes (3), außer gewöhnlicher Traubensäure und Rechtsweinsäure zwei neue Säuren, welche in dem sauren Syrup vorhanden sind, aus welchem die sauren Ammoniaksalze der vorgenannten Säuren möglichst entfernt wurden. Sie sind nur schwierig rein zu erhalten und werden durch successive Fällung mit essigs. Kalk und mit essigs. Blei abgeschieden. Die vorzugsweise in dem Bleiniederschlag enthaltene, von Dessaignes *Aposorbinsäure*

(1) Wien. Acad. Ber. XLV, 2. Abtheil., 81. — (2) Ann. chim. phys. [3] XXIV, 453; Rammelsberg's krystallographische Chemie, 323. — (3) Compt. rend. LV, 769; Instit. 1862, 382; Rép. chim. pure V, 41; Bull. soc. chim. 1862, 102; Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 242; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 719; Chem. Centr. 1863, 337; J. pr. Chem. LXXXIX, 312.

Aposorbin- u. Mesoweinsäure.

genannte Säure krystallisirt in verworrenen Blättern, selten in dünnen spitzen Rhomboëdern. Sie löst sich in 1,63 Th. Wasser bei 15°, verliert bei 100° nichts an Gewicht, schmilzt gegen 110° unter Wasserverlust, siedet bei 170° unter Färbung und hinterläfst bei 200° eine schwarze blasige Masse. Das nur wenig saure Destillat enthält keine Brenztraubensäure. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_8O_{14}$; das nicht krystallinische Silbersalz ist $C_{10}H_6Ag_2O_{14}$, das Kalksalz $C_{10}H_6Ca_2O_{14} + 8\,HO$, das Bleisalz $C_{10}H_6Pb_2O_{14} + 2\,PbO$. Das in seideglänzenden Nadeln krystallisirende saure Ammoniaksalz ist leicht löslich und wird weder durch essigs. Kali noch durch salpeters. Quecksilberoxyd gefällt; das Kalksalz ist aber, wie das weins. Salz, in Salmiak und in Kali löslich. Die zweite Säure nennt Dessaignes *Mesoweinsäure*. Sie ist in dem Kalkniederschlag enthalten und bildet sich auch bei sehr langer (400stündiger) Einwirkung von siedender Salzsäure auf Weinsäure oder Traubensäure. Man erhält das saure Ammoniaksalz in prachtvollen Krystallen, wenn man die saure (von Salzsäure durch Verdampfen und von unveränderter Weinsäure durch Krystallisation möglichst befreite) Flüssigkeit halb mit Ammoniak sättigt und nach dem Auskrystallisiren des sauren weins. Ammoniaks von neuem verdampft oder (bei Traubensäure) dieselbe mit essigs. Kalk fällt. Die Mesoweinsäure bildet rectanguläre Tafeln oder unregelmäfsig gruppirte Prismen; sie löst sich bei 15° in 0,8 Th. Wasser, verliert im leeren Raum unter Efflorescenz Wasser und nimmt dasselbe an der Luft rasch wieder auf; bei 100° verliert sie etwa 11 pC. Wasser und bildet dann, in wenig Wasser gelöst, dicke, der Weinsäure ähnliche, wasserfreie Krystalle. Die wasserhaltige Säure ist mit der Formel $C_8H_8O_{14}$ der Traubensäure isomer. Sie schmilzt bei 140°, entwickelt bei 195° etwas Gas und destillirt dann als saures Liquidum über, in welchem mittelst Eisenvitriol und Kupfervitriol Brenztraubensäure nachgewiesen werden kann. Die Mesoweinsäure zeigt die Reactionen der Weinsäure; sie

giebt aber mit wenig Ammoniak oder mit essigs. Kali in concentrirter Lösung keinen krystallinischen Niederschlag. Sie giebt zwar mit schwefels. Kalk keine Fällung, aber die Lösung ihres Kalksalzes giebt mit Ammoniak einen, nicht in diesem aber in Kali löslichen Niederschlag. Das Silbersalz, $C_8H_4Ag_2O_{12} + 2HO$, das Bleisalz, $C_8H_4Pb_2O_{12} + 2HO$ und das Kalksalz, $C_8H_4Ca_2O_{12} + 8HO$, sind sämmtlich in schönen, deutlichen Krystallen zu erhalten. — In der Mutterlauge des aus Weinsäure bereiteten mesoweins. Ammoniaks findet sich nach Dessaignes' weiterer Angabe auch brenzweins. Ammoniak, so dafs also die Weinsäure bei längerem Erhitzen mit Salzsäure theilweise in Traubensäure, Brenzweinsäure und Mesoweinsäure umgewandelt wird. Aposorbin- u. Mesoweinsäure.

L. Pasteur (1) überzeugte sich, dafs die von Dessaignes als Mesoweinsäure bezeichnete Säure identisch ist mit der inactiven Weinsäure, welche neben Paraweinsäure beim Erhitzen von rechts- oder links-weins. Salzen gewisser organischen Basen entsteht und welche auch in den von Perkin und Duppa (2) aus Bernsteinsäure dargestellten Producten (gleichfalls neben Paraweinsäure) enthalten ist.

A. Kekulé (3) hat im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen über organische Säuren (4) auch das Verhalten des Fumarylchlorids und des Maleïnsäureanhydrids untersucht. Das Fumarylchlorid (erhalten durch Zersetzung von 84 Grm. Fumarsäure mit 290 Grm. Phosphorsuperchlorid, Behandeln des zwischen 140 und 170° übergehenden Antheils mit einem trockenen Luftstrom bei 120° und Fumarsäure. Maleïnsäure.

(1) Bull. soc. chim. 1862, 107; Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 242. — (2) Jahresber. f. 1860, 257. — (3) Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 85; im Ausz. Ann. chim phys. [3] LXVI, 482; Instit. 1862, 197; Rép. chim. pure V, 81; J. pr. Chem. LXXXVII, 471; LXXXVIII, 47; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 3. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 258; f. 1861, 360, 365 u. 371.

Fumarsäure. Maleïnsäure.

Auffangen des bei der Rectification bei 160° übergehenden Antheils) verbindet sich bei 140 bis 150° direct mit 2 At. Brom zu *Dibromsuccinylchlorid*, $C_8H_2Br_2O_4, Cl_2$, identisch mit dem von Perkin und Duppa (1) durch Substitution erhaltenen Körper. Dasselbe ist eine farblose, bei 218 bis 220° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit. Sie zerfällt mit Wasser, in der Kälte langsam, beim Sieden rasch, in Salzsäure und in Dibrombernsteinsäure, $C_8H_4Br_2O_8$, welche wie die aus Bernsteinsäure oder Fumarsäure gewonnene beim Kochen mit Kalkwasser weins. Kalk und beim Kochen des Barytsalzes sauren brommaleïns. Baryt bildet. Mit Alkohol zersetzt sich das Dibromsuccinylchlorid unter Bildung von krystallisirbarem Dibrombernsteinsäureäther; mit überschüssigem Brom erleidet es auch bei 180° keine Zersetzung. — Das bei 196° siedende Maleïnsäureanhydrid, $C_8H_2O_6$, verbindet sich ebenfalls direct mit 2 At. Brom zu einem schwer rein zu erhaltenden Körper von der Zusammensetzung des *Dibrombernsteinsäureanhydrids*, $C_8H_2Br_2O_6$. Erhitzt man das Maleïnsäureanhydrid $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden mit trockenem Brom auf 100°, so erhält man eine gelbe, allmälig krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. Durch längeres Stehen der gepulverten Substanz über gebranntem Kalk läſst sie sich von anhängender Bromwasserstoffsäure befreien. Sie krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in farblosen Blättchen, schmilzt unter 100° und zerfällt, in einer Röhre auf 180° erhitzt, in Bromwasserstoff und in eine krystallisirbare Substanz von der Zusammensetzung des Brommaleïnsäureanhydrids, C_8HBrO_6. Mit kaltem Wasser bildet die Verbindung $C_8H_2Br_2O_6$ zuerst eine feste, in mehr Wasser sich lösende Masse; die Lösung liefert durch freiwilliges Verdunsten eine durch Wasseraufnahme gebildete, krystallisirte Säure, die *Isodibrombernsteinsäure*, $C_8H_4Br_2O_8$, welche die Zusammensetzung,

(1) Jahresber. f. 1860, 255.

aber nicht die Eigenschaften der Dibrombernsteinsäure besitzt. Durch Einwirkung von siedendem Wasser auf das Anhydrid, $C_8H_2Br_2O_6$, oder beim Verdampfen der Lösung der Isodibrombernsteinsäure in der Wärme bildet sich unter Entwickelung von Bromwasserstoff eine krystallisirte, mit der Brommaleïnsäure isomere Säure, die *Isobrommaleïnsäure*, $C_8H_3BrO_8$. Neben den genannten Säuren bildet sich indessen stets auch eine kleine Menge gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure. — Die *Isodibrombernsteinsäure*, $C_8H_4Br_2O_8$, bildet grofse, durchsichtige, wohlausgebildete Krystalle, welche sich in Wasser weit leichter lösen, als die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure. Sie schmilzt bei etwa 160° und zerfällt bei 180° oder beim Sieden der wässerigen Lösung in Bromwasserstoff und in Isobrommaleïnsäure, während die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt wird und beim Erhitzen für sich ohne Schmelzung völlig zerstört wird. Beim Kochen der wässerigen Lösung der Isodibrombernsteinsäure mit Baryt bildet sich ein in Warzen krystallisirbares Barytsalz, aus welchem durch Schwefelsäure Isobrommaleïnsäure abgeschieden wird. Das Silbersalz verhält sich dagegen genau wie das der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure; es zerfällt in Bromsilber und in Weinsäure. — Die *Isobrommaleïnsäure*, $C_8H_3BrO_8$, gleicht im Aeufsern völlig der gewöhnlichen Brommaleïnsäure; sie schmilzt aber erst bei 160° (nicht bei 125°). Sie löst sich sehr leicht in Wasser und krystallisirt in sternförmig vereinigten Prismen. Das Silbersalz zerfällt beim Kochen mit Wasser sehr leicht, es kann nicht wie das der gewöhnlichen Brommaleïnsäure aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden. — Kekulé überzeugte sich noch, dafs bei der Einwirkung von Brom auf Maleïnsäure neben Dibrombernsteinsäure die in Wasser leicht lösliche Isodibrombernsteinsäure ebenfalls entsteht. Er vermuthet, dafs die letztere durch directe Addition von Brom zu Maleïnsäure erzeugt wird, die Dibrombernsteinsäure aber einer Umwandlung der Maleïn-

Fumarsäure. Maleïnsäure.

säure in Fumarsäure ihre Entstehung verdankt. Durch Einwirkung von Jod- oder Bromwasserstoff und auch von verdünnter Salpetersäure geht die Maleïnsäure in der That sehr leicht in gewöhnliche Fumarsäure über.

Kekulé (1) theilt weiter mit, dafs nach seinen Versuchen durch directe Einwirkung von Zink auf die aus der Aepfelsäure oder Citronensäure sich herleitenden Säuren keine Wasserstoffaddition stattfinde. So löse Fumarsäure das Zink unter Wasserstoffentwickelung zu fumars. Zink auf. Läfst man aber Fumarsäure mit überschüssiger Kalilauge in gelinder Wärme auf Zink einwirken, so verwandelt sich die Fumarsäure in kurzer Zeit in Bernsteinsäure. Man kann hierbei annehmen, die wasserstoffärmere Säure addire sich direct zu Metall, unter Bildung des Salzes der wasserstoffreicheren Säure, oder der Wasserstoff trete, anstatt frei zu werden, in das Salz der wasserstoffärmeren Säure ein, welche letztere Auffassung durch die Versuche gestützt wird.

Asparagin. Zur Darstellung von Asparagin empfiehlt A. Buchner (2), den concentrirten wässerigen Auszug der Eibischwurzel nach Graham's Verfahren der dialytischen Wirkung des Pergamentpapiers auszusetzen. Nach 1 bis 2 Tagen liefert die durchgegangene verdampfte Flüssigkeit eine verhältnifsmäfsig reichliche Krystallisation von Asparagin. Ersetzt man das erste Wasser durch neues, so liefert dieses nach hinlänglicher Dauer der Dialyse eine weitere Ausbeute.

Gorup-Besanez (3) erhielt nach demselben Verfahren aus 2 Pfund der frischen Wurzel von *Scorzonera hispanica* etwa 6 Grm. reines Asparagin.

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 108 — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 117. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 291; J. pr. Chem. LXXXVIII, 496; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 192; J. pharm. [3] XLII, 351.

H. Kolbe (1) betrachtet das Asparagin als Amidosuccinaminsäure, $HO, C_4\left.\begin{matrix}H_3\\H_2N\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]H_2N, O$, und die Asparaginsäure als Amidosuccinsäure, $2HO, C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\H_2N\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2$, unter Hervorhebung der Thatsache, daſs beide durch Alkalien nicht so leicht unter Ammoniakentwickelung zersetzt werden, wie Oxamid oder Oxaminsäure, oder wie andere, diesen analog zusammengesetzte Amide und Aminsäuren.

Glycoläpfelsäure.

Nach einer vorläufigen Mittheilung Löwig's (2) sind die Producte, welche durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxaläther gebildet werden, verschieden, je nachdem man denselben allein oder gemeinschaftlich mit wasserfreiem oder wasserhaltigem Weingeist mit dem Amalgam behandelt. So entsteht eine neue Säure, die *Glycoläpfelsäure*, $C_{10}H_6O_{10}, 2HO$, beim Uebergieſsen des breiartigen Amalgams mit 80procentigem Weingeist und allmäligem Zusatz des Oxaläthers. Behandelt man die ausgeschiedene Salzmasse mit 50procentigem Weingeist, so geht nur glycoläpfels. Natron in Lösung, während oxals. Natron zurückbleibt. Die Säure ist zweibasisch und nicht krystallisirbar, wohl aber das saure Barytsalz.

Citronensäure.

C. Schrader (3) bestätigt die frühere Angabe von Michaelis, daſs in dem Safte der Runkelrüben Citronensäure enthalten ist. Er beobachtete, daſs bei der Concentration des Saftes von unreifen, nicht über 9 pC. Zucker enthaltenden Rüben ein Kalkniederschlag sich bildete, der aus citronens. Kalk und den Kalkverbindungen einer stickstoffhaltigen und einer amorphen, nach dem Kochen mit Säuren Kupferoxyd reducirenden Substanz bestand.

Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete citronens. Eisen hat nach H. Schiff (4) die Formel $C_{12}H_7(FeO_3)O_{14}$

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 232; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 89; Rép. chim. pure IV, 236. — (2) J. pr. Chem. LXXXVI, 315; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 562; vgl. Jahresber. f. 1861, 597. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 370. — (4) In der S. 304 angef. Abhandl.

Citronensäure. $+ 2 H_2O_2$; bei 150° verliert es 3 Mol. Wasser und geht in das Salz $C_{12}H_5FeO_{14}$ über, welches löslich in Wasser ist und wieder Citronensäure liefert. Das Eisenoxydsalz $C_{12}H_4(FeO_2)Fe'''O_{14}$ sei vergleichbar mit dem weins. Antimonyl, $C_8H_2(SbO_2)Sb'''O_{12}$. Ein Kupfersalz von der Formel $C_{12}H_4Cu_4O_{14}$ entsteht beim Trocknen des basischen Salzes $CuHO_2$, $C_{12}H_5Cu_3O_{14} + 2HO$. Schiff betrachtet demnach die Citronensäure wie die Weinsäure (vgl. S. 304) als eine vierbasische Säure.

T. L. Phipson (1) bestätigt die Angabe von Dessaignes (2), dafs citronens. Salze bei der Gährung mit faulendem Caseïn keine Bernsteinsäure, sondern Buttersäure liefern. Citronens. Natron, gemengt mit viel kohlens. Natron, verwandle sich, einige Wochen mit ungekochtem faulem Fleisch in Berührung, in kohlens. und butters. Natron und einen eigenthümlich riechenden Körper. Bei der Gährung von citronens. Kalk mit wenig gekochtem Fleisch entstand neben Buttersäure etwas Bernsteinsäure. Uebermangans. Kali erzeugt mit Citronensäure in gelinder Wärme lediglich Oxalsäure.

Aconitsäure. Digerirt man nach Dessaignes (3) eine Lösung von Aconitsäure einige Tage mit Natriumamalgam unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, so bildet sich eine neue, der Bernsteinsäure wie der Aconitsäure nahe stehende Säure, deren Analyse auf die Formeln $C_{12}H_{16}O_{12}$ oder $C_{12}H_{18}O_{12}$ deutet. 100 Th. Wasser lösen bei 14° 40,52 Th. der Säure (von Aconitsäure bei 13° 18,62 Th.). Sie schiefst nur schwierig in dicken, strahlig gruppirten Krystallen an, schmilzt bei 155°, färbt sich erst über 200°, sublimirt beim raschen Erhitzen in einem Proberohr unter schwacher Zersetzung und erleidet durch concentrirte Salpetersäure selbst beim Kochen keine Zersetzung.

(1) In der S. 247 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1850, 375 — (3) Compt. rend. LV, 510; Instit. 1862, 335; Ann. Ch. Pharm Suppl. II, 188; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 614; Chem. Centr. 1863, 54; J. pr. Chem. LXXXIX, 245.

Mesacons. Baryt.

Die monoklinometrischen, früher theilweise schon von Peters (1) gemessenen Krystalle von mesacons. Baryt (= Ba_2O_2, $C_{10}H_4O_6$ + 8 aq.) hat Schabus (2) genauer bestimmt. Sie zeigten Combinationen von ∞P, ∞P∞, −P∞, +P∞, 0P, +2P2 und ein Verhältnifs von a : b (Klinodiagonale) : c (Hauptaxe) = 1,1054 : 0,7544 : 1, mit dem schiefen Axenwinkel = 86°6'. ∞P : ∞P = 68°30', 0P : +P∞ = 124°31,5', 0P : −P∞ = 129°30', +P∞ : +2P2 nahe 149°.

Citraconsäure. Mesaconsäure.

Kekulé (3) hat auch die Citracon- und Mesaconsäure in ähnlicher Richtung, wie früher die Itaconsäure (4), untersucht. — Erhitzt man Citraconsäure einige Zeit mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100°, so scheidet sich in Wasser schwerlösliche Mesaconsäure, $C_{10}H_6O_8$, aus. Mit Natriumamalgam und Wasser entsteht aus der Citraconsäure, wie aus der isomeren Itaconsäure, durch directe Aufnahme von 2 At. Wasserstoff bei 114° schmelzende *Brenzweinsäure*, $C_{10}H_8O_8$, aus welcher sich der Aethyläther leicht bildet, wenn man das Natronsalz mit überschüssiger Salzsäure und Alkohol vermischt. Die Citraconsäure verbindet sich ferner, wie die Itaconsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 At. Brom zu einer Säure, $C_{10}H_6Br_2O_8$, welche Kekulé *Citradibrombrenzweinsäure* nennt, weil sie isomer, aber nicht identisch mit der aus Itaconsäure gebildeten (und defshalb als *Itadibrombrenzweinsäure* bezeichneten) Säure ist. Die Citradibrombrenzweinsäure, $C_{10}H_6Br_2O_8$, ist farblos und sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; sie krystallisirt nur schwierig in Krusten oder blumenkohlähnlichen Massen. Bei der Destillation zerfällt sie, entsprechend der Gleichung: $C_{10}H_6Br_2O_8$ = HBr, $C_{10}H_3BrO_6$ + H_2O_2 in Bromwasserstoff, *Monobromcitraconsäureanhydrid*, $C_{10}H_3BrO_6$, und in Wasser, ähnlich wie die homologe Isodibrombernsteinsäure,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 402. — (2) Pogg. Ann. CXVI, 422. — (3) In der S. 307 angef. Abhandl. — (4) Jahresber. f. 1861, 371.

Citraconsäure. Mesaconsäure.

bei welcher aber nicht das Anhydrid, sondern das Hydrat der Isobrommaleïnsäure gebildet wird. Erhitzt man die Citradibrombrenzweinsäure in wässeriger Lösung bei Gegenwart einer Base zum Sieden, so entsteht (nach der Gleichung : $C_{10}H_6Br_2O_8 = HBr + C_2O_4 + C_8H_5BrO_4$) *Monobromcrotonsäure*, $C_8H_5BrO_4$, gleichgültig, ob auf 1 Mol. der Säure ein oder mehrere Aeq. Base zugegen sind. Der aus dem Ammoniaksalz durch Chlorcalcium unter Zusatz von Alkohol gefällte citradibrombrenzweins. Kalk, $C_{10}H_4Br_2Ca_2O_8$, liefert nach dem Kochen mit Wasser weifse Krystallwarzen, aus welchen (wie aus der Mutterlauge) durch Salzsäure krystallinische Bromcrotonsäure abgeschieden wird. Die Bromcrotonsäure, $C_8H_5BrO_4$, krystallisirt in langen, platten, der Benzoësäure ähnlichen Nadeln; sie schmilzt bei 65° (unter Wasser schon bei 50°), löst sich leicht in heifsem, schwerer in kaltem Wasser, ist ohne Zersetzung flüchtig und riecht eigenthümlich, an Buttersäure erinnernd. Mit Natriumamalgam und Wasser verwandelt sich die Bromcrotonsäure nach der Gleichung $C_8H_5BrO_4 + Na_2 + H_2 = C_8H_7NaO_4 + NaBr$ in Buttersäure. — Die *Mesaconsäure* verhält sich gegen Jodwasserstoff, Natriumamalgam und Brom ähnlich wie die isomere Itacon- oder Citraconsäure. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 140 bis 160° erhitzt, entsteht unter Abscheidung von Jod gewöhnliche, bei 112°,5 schmelzende Brenzweinsäure, $C_{10}H_8O_8$; ebenso mit Natriumamalgam. Mit Brom bildet sich bei 60 bis 80° *Mesadibrombrenzweinsäure*, $C_{10}H_6Br_2O_8$, welche in Wasser weniger löslich als die Citradibrombrenzweinsäure, aber löslicher als die Itadibrombrenzweinsäure ist. Sie krystallisirt in grofsen, harten Warzen und zerfällt beim Kochen ihrer Salze, ähnlich der Citradibrombrenzweinsäure, unter Bildung einer flüchtigen Säure, welche mit der Bromcrotonsäure identisch zu sein scheint. — Das durch Einwirkung von Brom auf Citraconsäureanhydrid entstehende *Bromcitraconsäureanhydrid*, $C_{10}H_3BrO_6$ (welches, wie Kekulé vermuthet, aus nicht rein zu isolirendem

Dibrombrenzweinsäureanhydrid secundär sich bildet), zeigt gegen Wasser ein eigenthümliches Verhalten. Es löst sich in kaltem Wasser langsam, in warmem rasch unter Bildung von *Monobromcitraconsäure*, $C_{10}H_5BrO_8$; aus siedendem Wasser scheidet es sich dagegen unzersetzt als krystallinisch erstarrendes Oel oder in glänzenden Blättchen aus. Es hängt diefs ab von der Leichtigkeit, mit welcher das Hydrat sich in Anhydrid und in Wasser spaltet. Schon beim Verdampfen über Schwefelsäure findet diese Spaltung statt. *Bromcitracons. Silber*, $C_{10}H_3BrAg_2O_8$, entsteht als weifser, rasch krystallinisch werdender Niederschlag, wenn man die mit Ammoniak neutralisirte Lösung des Bromcitraconsäureanhydrids mit salpeters. Silber versetzt. Citraconsäure. Mesaconsäure.

Cahours (1) hat das Verhalten der Itacon- und Citraconsäure gegen Brom ebenfalls untersucht. Erwärmt man eine dieser beiden Säuren mit dem halben Gewicht Wasser und 2 Aeq. Brom im Wasserbad, so verschwindet das Brom vollkommen ohne Bildung von Bromwasserstoff und die farblose Flüssigkeit setzt dann in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, an der Luft unveränderliche Krystalle ab, deren Zusammensetzung auch der Formel $C_{10}H_6Br_2O_8$ entspricht. Die *Dibromitaconsäure* krystallisirt beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in kleinen, büschelförmig vereinigten Blättchen, selten in isolirten Krystallen. Sie schmilzt in gelinder Wärme zu einer farblosen oder schwach gelblichen Flüssigkeit, welche nur langsam zu einer harten, krystallinischen Masse erstarrt. Die *Dibromcitraconsäure* bildet kleine, ebenfalls leicht schmelzbare, warzig gruppirte, abgeplattete Prismen, welche noch löslicher sind als die mit

(1) Ausführl. Ann. chim. phys. [3] LXVII, 129; vorläuf. Anz. Compt. rend. LIV, 175, 506; Instit. 1862, 83; Rép. chim. pure IV, 145, 183; Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 74, 79; J. pr. Chem. LXXXVIII, 53; Chem. Centr. 1862, 805, 806. Der obigen Berichterstattung liegt die ausführliche Abhandlung zu Grunde.

Citraconsäure. Mesaconsäure.

Itaconsäure bereitete Säure. Kocht man Dibromcitraconsäure einige Minuten mit verdünnter, gerade zur Sättigung ausreichender Kalilauge, so scheidet sich auf Zusatz eines geringen Ueberschusses von Salz- oder Schwefelsäure ein ölartiger Körper ab, der bald flüssig bleibt, bald fast ganz erstarrt, je nach der Dauer des Kochens und der Reinheit der angewendeten Säure. Mit reiner Säure entsteht fast nur die feste Verbindung. Der flüssige Körper ist identisch mit dem durch Einwirkung von Brom auf citracons. Kali in weit gröfserer Menge entstehenden; er hat die Zusammensetzung der Dibrombuttersäure, $C_8H_6Br_2O_4$, nahezu deren Siedepunkt und verwandelt sich aufserdem mit Natriumamalgam in normale Buttersäure; gleichwohl ist er nicht mit Dibrombuttersäure identisch, wie sich aus nachstehendem Verhalten ergiebt. Erhält man die mit verdünntem Alkali neutralisirte Lösung dieser Säure einige Minuten im Sieden, so tritt die Hälfte des Broms als Brommetall aus und durch Mineralsäuren wird alsdann eine krystallisirbare Säure abgeschieden, die durch Schütteln mit Aether der Flüssigkeit entzogen werden kann. Sie krystallisirt aus Aether in durchsichtigen Nadeln, aus heifsem Wasser in dünnen, dem Caffeïn ähnlichen Prismen, die bei 60° schmelzen, unter schwacher Zersetzung sublimiren und bei 228 bis 230° sieden. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_5BrO_4$. Cahours bezeichnet sie, wie Kekulé, als *Monobromcrotonsäure*. Die wahre Dibrombuttersäure geht unter denselben Umständen in die Säure $C_8H_8O_8$ über (1). Die Salze der Monobromcroton-

(1) In der ersten vorläufigen Mittheilung nahm Cahours zuerst an, die Säure $C_8H_6Br_2O_4$ sei identisch mit der Dibrombuttersäure; die Monobromcrotonsäure bezeichnete Er als Monobrompropylallylsäure. Kekulé macht (Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 106) darauf aufmerksam, wie die Angaben von Cahours theils unter sich, theils mit seinen (Kekulé's) Beobachtungen in Widerspruch stehen. Bezüglich eines von Kekulé (Compt. rend. LIV, 275; Instit. 1862, 75) erhobenen Prioritätsanspruchs erkennt Cahours an, dafs die Entdeckung der

säure mit Alkalien, Erden und Silberoxyd sind löslich und krystallisirbar; das Kalksalz, $C_8H_4CaBrO_4$, bildet warzig gruppirte Nadeln, das Silbersalz, $C_8H_4AgBrO_4$, kleine kurze Nadeln, der Aethyläther, $C_8H_4(C_4H_5)BrO_4$, ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 192 bis 193° siedende Flüssigkeit. Durch Erhitzen der Monobromcrotonsäure mit 2 Aeq. Brom auf 100° entsteht durch Addition des Broms eine Säure, $C_8H_5Br_3O_4$, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether in farblosen, harten Prismen erhalten wird. Sie schmilzt leicht, verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung und bildet mit Alkalien, wenn die Lösung im leeren Raum verdampft wird, krystallisirbare Salze. Erhitzt man die mit einem geringen Ueberschuſs an Kali gesättigte Lösung dieser Säure einige Minuten zum Sieden, so erzeugt Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag von *Dibromcrotonsäure*, $C_8H_4Br_2O_4$, die nach dem Waschen mit Wasser, zur Entfernung des Chlorkaliums, aus Alkohol oder Wasser in langen, seideglänzenden Nadeln anschieſst. Sie schmilzt in gelinder Wärme, destillirt ohne Zersetzung und bildet mit den meisten Basen krystallisirbare, in heiſsem Wasser lösliche Salze. In der Kälte wird sie so wenig wie die Monobromcrotonsäure von Brom angegriffen; erhitzt man sie aber mit 2 Aeq. Brom in verschlossener Röhre auf 120 bis 125°, so erzeugt sich, ebenfalls durch Addition, die Säure $C_8H_4Br_4O_4$, die in Wasser nur wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich ist, in farblosen, verwirrten Prismen krystallisirt, leicht schmilzt und bei der Destillation sich gröſstentheils zersetzt. Erhält man die mit einem Alkali gesättigte, verdünnte Lösung der Säure einige Minuten im Sieden, so fällen Säuren die in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche *Tribromcrotonsäure*, $C_8H_3Br_3O_4$, welche ganz wie ihre, nur 1 oder 2 At. Brom enthaltenden Verwandten

Citraconsäure. Mesaconsäure.

Bromitacon- und -citraconsäure Ersterem angehöre (vgl. auch Instit. 1862, 219).

Citraconsäure. Mesaconsäure.

in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. — Die aus Dibromitaconsäure (Kekulé's Itadibrombrenzweinsäure) entstehende Aconsäure ist nach Cahours stets begleitet von einer kleinen Menge Monobromcrotonsäure, deren Bildung indessen, wie er selbst zugiebt, vielleicht der Anwesenheit von Dibromcitraconsäure zuzuschreiben ist. Unter nicht genau ermittelten Umständen erhielt Cahours durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf schon längere Zeit bereitete Citraconsäure in offenen Kolben und unter zeitweiligem Erwärmen bis zum fast vollständigen Verschwinden des Broms und Behandeln der Masse mit Wasser ein schweres, bald erstarrendes Oel. Dasselbe ist völlig neutral, schmilzt bei 77°, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und in Aether, krystallisirt aus ersterem in langen, harten Nadeln, aus letzterem in dicken, klaren Prismen und liefert, mit Kalilauge destillirt, Bromoform, mit alkoholischem Ammoniak Dibromacetamid. Nach diesem Verhalten und der Zusammensetzung $C_6HBr_5O_4$ ist dieser Körper das von Cahours schon früher (1) beschriebene Bromoxaform. Für seine Bildung aus Dibromcitraconsäure giebt er die Gleichung : $C_{10}H_6Br_2O_8 + 4\,HO + 12\,Br = 4\,CO_2 + 9\,HBr + C_6HBr_5O_4$. Beim mehrtägigen Erhitzen von Citraconsäure mit Brom auf 130 bis 140° entstehen nur unbedeutende Spuren von Bromoxaform. Die gebildete Bromverbindung ist dann löslicher in Wasser, und giebt mit Alkalien Salze, welche in der Siedehitze unter Entwickelung des Geruchs nach Bromoform zerlegt werden.

Isomerien der Säuren $C_8H_4O_8$ und $C_{10}H_6O_8$.

Ueber die Ursache der Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure einerseits, der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure anderseits spricht Kekulé (2) die nachstehende

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 502. — (2) Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 111; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 9; Ann. chim. phys. [3] LXVI, 492; Rép. chim. pure V, 37.

Ansicht aus. Er hebt zunächst hervor, dafs die erste isomere Gruppe, $C_8H_4O_8$, nur aus *zwei*, die andere mit ihr homologe Gruppe, $C_{10}H_6O_8$, aus *drei* Gliedern besteht. Die Citraconsäure der letzten Gruppe entspricht der Maleïnsäure der ersten, sofern beide Säuren Anhydride bilden, welche durch Wasseraufnahme in dieselbe Säure übergehen. Die Itacon- und Mesaconsäure bieten einige Analogie mit der Fumarsäure. Die isomeren Säuren $C_8H_4O_8$ stehen zur Bernsteinsäure $C_8H_6O_8$ in derselben Beziehung, wie die drei isomeren Säuren $C_{10}H_6O_8$ zu der, der Bernsteinsäure homologen Brenzweinsäure; sie enthalten 2 At. Wasserstoff weniger. Beide Säuregruppen zeigen die characteristische Eigenschaft, 2 At. Wasserstoff direct aufzunehmen, unter Bildung von Bernsteinsäure oder von Brenzweinsäure, und zwar erzeugen die zwei Säuren $C_8H_4O_8$ dieselbe Bernsteinsäure, die drei Säuren $C_{10}H_6O_8$ dieselbe Brenzweinsäure. Jede der zwei Säuren $C_8H_4O_8$, sowie jede der drei Säuren $C_{10}H_6O_8$ erzeugt indessen durch Addition von Brom eine eigenthümliche bromhaltige Säure : Isomerien der Säuren $C_8H_4O_8$ und $C_{10}H_6O_8$.

Fumarsäure $C_8H_4O_8$ giebt $C_8H_4Br_2O_8$ Dibrombernsteinsäure
Maleïnsäure $C_8H_4O_8$ giebt $C_8H_4Br_2O_8$ Isodibrombernsteinsäure
Itaconsäure $C_{10}H_6O_8$ giebt $C_{10}H_6Br_2O_8$ Itadibrombernsteinsäure
Citraconsäure $C_{10}H_6O_8$ giebt $C_{10}H_6Br_2O_8$ Citradibrombernsteinsäure
Mesaconsäure $C_{10}H_6O_8$ giebt $C_{10}H_6Br_2O_8$ Mesadibrombernsteinsäure.

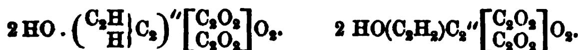
Bis zu einem gewissen Punkt erklären sich diese Thatsachen, wie folgt : die Bernsteinsäure und die homologe Brenzweinsäure können als geschlossene Molecule betrachtet werden; d. h. alle Verwandtschaftseinheiten der das Molecul zusammensetzenden Atome sind durch andere Atome gesättigt. Beide Säuren enthalten zwei Atome durch Radicale vertretbaren Wasserstoff, weil zwei Atome Wasserstoff nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit der Kohlenstoffgruppe vereinigt sind. Diese beiden, durch Radicale vertretbaren (typischen) Wasserstoffatome werden leicht durch Metalle ersetzt, weil aufser den zwei Atomen typischen (nur durch die eine seiner zwei Verwandtschafts-

Isomerien der Säuren $C_8H_4O_8$ und $C_{10}H_6O_8$.

einheiten mit dem Kohlenstoff verbundenen) Sauerstoffs (Θ_2) noch zwei weitere Atome Sauerstoff vorhanden sind, die durch beide Verwandtschaftseinheiten an den Kohlenstoff gebunden sind, die also in der Ausdrucksweise der Typentheorie dem Radical angehören. Zieht man, wie dieſs in den Formeln $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_4\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ und $\left.\begin{matrix}\Theta_5H_6\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ geschieht, diese beiden Wasserstoffatome ab, so sind in der Bernsteinsäure noch *vier*, in der Brenzweinsäure noch *sechs* Atome Wasserstoff vorhanden, welche nach der Theorie der Atomigkeit der Elemente direct mit dem Kohlenstoff und zwar so verbunden sind, daſs stets zwei Atome Wasserstoff an dasselbe Kohlenstoffatom angelagert sind. Fehlen in der einen oder der anderen dieser beiden normalen Säuren zwei solche Wasserstoffatome, so hat man eine Säure von der Formel $C_8H_4O_8$ (Fumar- und Maleïnsäure), oder eine von der Formel $C_{10}H_6O_8$ (Itacon-, Citracon-, Mesaconsäure). Da nun in der Bernsteinsäure *zwei* Paare solcher an den Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome vorhanden sind, so sieht man die Möglichkeit der Existenz *zweier* wasserstoffärmeren Säuren ein, je nachdem das eine oder das andere dieser Wasserstoffpaare fehlt. Für die Brenzweinsäure versteht man ebenso die Existenz von *drei* isomeren wasserstoffärmeren Säuren. An der Stelle des Moleculs, wo die beiden Wasserstoffatome fehlen, sind zwei Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs nicht gesättigt; es ist an dieser Stelle gewissermaſsen eine Lücke. Es erklärt sich hieraus die Leichtigkeit, mit der sich solche Substanzen direct mit Wasserstoff oder Chlor verbinden. Tritt an diese freien Stellen Wasserstoff, so sind alle Kohlenstoffatome im Innern des Moleculs an dasselbe Element, an Wasserstoff, gebunden; man sieht keinen Grund für die Existenz verschiedener Modificationen der so erhaltenen normalen Substanzen. In der That kennt man bis jetzt nur Eine Bernsteinsäure und nur Eine Brenzweinsäure. Tritt dagegen an dieselben

freien Stellen Brom, so ist der Kohlenstoff theils an Wasserstoff, theils an Brom gebunden, und es ist dann leicht einzusehen, dafs verschiedene Modificationen solcher bromhaltigen Säuren existiren müssen, je nachdem sich das Brom an der einen oder andern Stelle befindet (1). Jede Modification einer wasserstoffärmeren Säure mufs durch Aufnahme von Brom eine ihr entsprechende Modification der bromhaltigen Säure erzeugen und man kann voraussagen, dafs aus den verschiedenen bromhaltigen Säuren durch Rückwärtssubstitution dieselbe normale Säure entstehen wird. — Auch Kolbe (2) hat seine Ansicht über die Constitution dieser Säuren entwickelt. Er betrachtet dieselben im Sinne seiner früher (3) ausgesprochenen Vorstellungen als Derivate der Kohlensäure, welche (statt des Aethylens der Bernsteinsäure) verschieden constituirte Acetylene, C_4H_2, enthielten, wie diefs aus den nachstehenden, für Fumar- und Maleïnsäure gegebenen Formeln ersichtlich ist :

Isomerien der Säuren $C_8H_4O_8$ und $C_{10}H_6O_8$.



$$2\,HO.\left(\begin{matrix}C_2H\\H\end{matrix}\Big\}C_2\right)''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2. \qquad 2\,HO(C_2H_2)C_2''\left[\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right]O_2.$$

In gleicher Weise erklärt er, mit Zuhülfenahme des Radicals C_6H_4, die Isomerien der Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure.

Chinasäure.

Chinasäure verwandelt sich nach Versuchen von E. Lautemann (4) beim mehrstündigen Erhitzen mit gesättigter wässeriger Jodwasserstoffsäure auf 115 bis 120° oder bei der Destillation einer syrupdicken Lösung mit 4 Aeq. Jodphosphor (PJ_2) in Benzoësäure. Erhitzt man die Chinasäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (dessen Zusatz die Einwirkung von freiem Jod verhindert und die Reindarstellung des Products sehr erleichtert) auf 140°, so entsteht ein noch nicht näher untersuchter Körper,

(1) Vgl. hierüber die Bemerkung von Erlenmeyer (Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 21). — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 13. — (3) Jahresber. f. 1860, 218. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 9; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 451.

welcher mehr Wasserstoff enthält, als die Benzoësäure. Lautemann giebt demgemäfs für den Reductionsprocefs der Chinasäure die Gleichungen : $C_{14}H_{12}O_{12} + 8\,HJ = C_{14}H_{12}O_4 + 8\,HO + 8\,J$ und $C_{14}H_{12}O_4 + 8\,J = C_{14}H_8O_4 + 6\,HJ + J_2$. Im Organismus verwandelt sich die (als Kalksalz genommene) Chinasäure in Hippursäure.

Carbohydrochinonsäure. O. Hesse (1) hält die Carbohydrochinonsäure und die Protocatechusäure Strecker's nicht, wie Lautemann (2), für identische, sondern nur für isomere Säuren, sofern die erstere schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei Abschlufs des Lichts eine neutrale Silberlösung und auch Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducire, während die Protocatechusäure die Reduction des Silbers nur in ammoniakalischer und die des Kupfers gar nicht bewirke. Auch liefere Piperin mit Braunstein und Schwefelsäure kein Chinon.

Phloron. Unterwirft man nach A. Rommier und F. Bouilhon (3) eine (nach 24 Stunden mit 6 Vol. Wasser verdünnte) Mischung von 2 Th. Kreosot (dem zwischen 195 und 220° siedenden Theil des rohen Phenylalkohols) und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer geräumigen Retorte der Destillation unter Zusatz von chroms. Kali oder besser von Braunstein, so erhält man ein gelbes Destillat, gemengt mit gelben, rasch erstarrenden Tropfen. Die gelbe Verbindung, das *Phloron*, $C_{16}H_8O_4$, steht zu dem Kresylalkohol in demselben Verhältnifs, wie das homologe Chinon zum Phenylalkohol. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier und Umkrystallisiren aus Wasser bei 60° erhält man es rein. Es bildet prachtvoll gelbe, biegsame Nadeln, welche sich in Alkohol, aber nur wenig in kaltem Wasser lösen und dem Chinon ähnlich riechen; es schmilzt

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 221; Rép. chim. pure IV, 398. — (2) Jahresber. f. 1861, 398. — (3) Compt. rend. LV, 214; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 495; J. pr. Chem. LXXXVIII, 254; Chem. Centr. 1863, 174.

bei 60 bis 62° und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen, indem ein Theil unter Schwärzung sich zersetzt. Die Lösung wird, wie die des Chinons, mit Alkalien braun und giebt dann mit Säuren eine braune, flockige Fällung. Durch schweflige Säure wird das Phloron unter Entfärbung reducirt und liefert dann einen, dem Hydrochinon wahrscheinlich homologen, in Wasser sehr leicht löslichen, krystallisirbaren Körper. Es wirkt nicht auf das polarisirte Licht. Beim Auflösen des Phlorons in Wasser von 60° bleibt ein Theil ungelöst, der aber aus Wasser von 90° in kleinen Nadeln anschiefst. Sie bestehen aus einer isomeren Modification des Phlorons, dem *Metaphloron*. Dasselbe schmilzt bei etwa 125°, löst sich etwas leichter in heifsem Wasser als in kaltem und verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie das Phloron.

Chrysophansäure.

Warren de la Rue und H. Müller (1) haben im Anschlufs an ihre frühere Mittheilung (2) das Verhalten der Chrysophansäure gegen Chlorbenzoyl, Phosphorsuperchlorid und Salpetersäure untersucht. Erhitzt man eine Lösung von Chrysophansäure in Chlorbenzoyl nahezu auf den Siedepunkt des letzteren, so entwickelt sich Salzsäure und es bleibt *Benzoylchrysophansäure*, $C_{20}H_6(C_{14}H_5O_2)_2O_6$ oder $C_{28}H_8(C_{14}H_5O_2)_2O_8$ als in Alkohol schwer lösliche, faserig-krystallinische Masse, welche aus Benzol oder besser aus einer Mischung von Benzol mit absolutem Alkohol oder Amylalkohol in schönen, langen, unregelmäfsig sechsseitigen Prismen krystallisirt. Sie schmilzt bei 200°, entwickelt in höherer Temperatur gelbe Dämpfe und den Geruch nach Bittermandelöl und zersetzt sich nicht mit Ammoniak. Kalilauge von 1,5 spec. Gew. erzeugt erst bei längerem Kochen die characteristische rothe Färbung; alkoholische Kalilösung oder concentrirte Schwefelsäure bedingen sofortige Zersetzung in Benzoësäure und Chry-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 292; Chem. Contr. 1863, 122. — (2) Jahresber. f. 1857, 516.

Chrysophansäure. sophansäure. Durch Einwirkung von Chloracetyl auf Chrysophansäure entsteht krystallisirbare, aber schwer rein zu erhaltende Acetylchrysophansäure. Mit Phosphorsuperchlorid gelinde erhitzt, liefert die Chrysophansäure einen Körper, der sich wie das Chlorid des Chrysophansäureradicals verhält; er löst sich in kaltem Wasser mit gelber Farbe und zerfällt beim Kochen damit unter Rückbildung von Chrysophansäure. Aus einer Lösung von Chrysophansäure in rauchender Salpetersäure setzen sich nach einigen Tagen grofse blätterige Krystalle von Chrysamminsäure an, identisch in allen ihren Eigenschaften mit der aus Aloë erhaltenen. Die Salze der Chrysamminsäure krystallisiren leicht aus warmem Alkohol in den für den Gyps characteristischen Durchkreuzungszwillingen mit Schwalbenschwanzformen. Mit Chlorbenzoyl bildet die Chrysamminsäure eine in kleinen, prismatischen Krystallen sich ausscheidende, in den meisten Lösungsmitteln fast unlösliche Verbindung, welche sich analog verhält wie die Benzoylchrysophansäure. Aus einer Lösung von Chrysamminsäure in Eisessig scheidet sich eine Verbindung beider in deutlichen Krystallen ab, welche den 21,5 pC. betragenden Gehalt an Essigsäure erst über 100° verliert.

Organische Basen. Aminbasen (Bildung aus Nitrilen). O. Mendius (1) hat gezeigt, dafs die Nitrile durch directe Aufnahme von Wasserstoff ohne gleichzeitigen Austritt oder Austausch irgend eines anderen Elements, entsprechend dem allgemeinen Ausdruck $C_{2n}H_{2n-1}N + H_4 = C_{2n}H_{2n+3}N$, in Aminbasen umgewandelt werden können. Man bringt das Nitril, gemengt mit Salzsäure

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 129; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 140; Chem. Centr. 1862, 415; J. pr. Chem. LXXXVIII, 304; Ann. chim. phys. [3] LXV, 125; Rép. chim. pure IV, 318.

und Alkohol, mit einem Ueberschufs von granulirtem Zink in Berührung, destillirt nach beendigter Einwirkung von der abgelassenen Flüssigkeit etwa die Hälfte ab und läfst das noch viel unverändertes Nitril enthaltende Destillat, mit Säure gemischt, von Neuem auf das Zink einwirken. Man erhält so schliefslich eine, neben viel Chlorzink das salzs. Salz der gebildeten Aminbase enthaltende Lösung, aus welcher man die Base durch Destillation mit Kali oder Kalk unmittelbar abscheiden kann, wenn ein geräumiger kupferner Destillirapparat zur Verfügung steht. Anderenfalls ist man genöthigt, das Zink als kohlens. Salz und Schwefelmetall vorher aus der Lösung zu entfernen. Die übergehende Base wird in Salzsäure aufgefangen und das zur Trockne verdampfte Salz durch wiederholte Behandlung mit absolutem oder ätherhaltigem Alkohol vollkommen von Salmiak befreit. Bei Anwendung von Blausäure (von 1 bis 2 pC.) erhält man in dieser Weise kleinblätteriges, zerfliefsliches, *salzs. Methylamin*, C_2H_5N, HCl, welches indessen kaum mehr als $^1/_4$ der Blausäure beträgt. Aus Cyanmethyl entsteht in dieser Weise *Aethylamin*, C_4H_7N, aus Cyanäthyl *Propylamin*, C_6H_9N, aus Cyanbutyl *Amylamin* und aus Benzonitril die Base $C_{14}H_9N$. Ueber das so erzeugte Propylamin und die Base $C_{14}H_9N$ hat Mendius Näheres angegeben. Aus 36 Grm. Cyanäthyl, gemengt mit 500 Grm. Alkohol, 200 Grm. Wasser und 500 Grm. Salzsäure von 20 pC. wurden (unter Zurückgiefsen des mit weiteren 400 Grm. Salzsäure gemischten alkoholischen Destillats auf das Zink) 9 Grm. reines Propylamin erhalten, also weit weniger als die Theorie verlangt. Das salzs. Salz ist blätterig-krystallinisch, sehr zerfliefslich, leicht löslich in Alkohol, kaum in Aether. Es schmilzt etwas über 100° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung. Aus starkem Alkohol krystallisirt es in wasserhellen grofsen quadratischen Tafeln. Das Platinsalz, $C_6H_{10}NCl$, $PtCl_2$, ist in heifsem Wasser und Alkohol ziemlich löslich, in

Aminbasen (Bildung aus Nitrilen).

Aminbasen (Bildung aus Nitrilen).

Aether unlöslich und krystallisirt aus ersterem in Krystallgruppen, welche aus oft 1/4 Zoll langen, nach einer Richtung verlängerten Tafeln des monoklinometrischen Systems bestehen. Das durch festes Aetzkali aus einer concentrirten Lösung des salzs. Salzes abgeschiedene *Propylamin* ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes, dünnflüssiges Liquidum von eigenthümlichem, stark ammoniakalischem Geruch, der deutlich von dem des Trimethylamins verschieden ist. Die Base mischt sich leicht mit Wasser unter Wärmeentwickelung, sie brennt mit leuchtender Flamme und siedet bei 49°,7. Die wässerige Lösung fällt Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Thonerde, Nickel-, Kobalt- und Quecksilberoxyd, ohne dafs der Niederschlag im Ueberschufs sich löst; der in Silberlösung entstehende Niederschlag ist dagegen löslich. Das schwefels. Propylamin ist krystallinisch, zerfliefslich. In dem Propylamin sind durch geeignete Behandlung mit Jodäthyl 2 At. Wasserstoff durch Aethyl ersetzbar. Als Endproduct der Substitution wurde *Proplytriäthylammoniumjodür*, $C_6H_7(C_4H_5)_3NJ$, als weifse, blätterige, etwas fettglänzende, in concentrirter Kalilauge unlösliche Salzmasse erhalten. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in langen Nadeln. Mit Silberoxyd verwandelt sie sich in eine stark ätzende Lösung des Oxydhydrats. Das in Wasser und Alkohol ziemlich lösliche Platinsalz, $C_6H_7(C_4H_5)_3NCl$, $PtCl_2$, krystallisirt in harten, dunkelorangerothen Octaëdern.

Das salzs. Salz der von Mendius auf die beschriebene Weise aus Benzonitril erhaltenen Base hat die Formel $C_{14}H_9N$, HCl. Es ist schmelzbar, sublimirbar, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich und krystallisirt in ziemlich grofsen, quadratischen Tafeln. Die wässerige, mit Salzsäure angesäuerte Lösung läfst Fichtenholz unverändert. Das Goldsalz krystallisirt in langen, gelben Nadeln, das Platinsalz, $C_{14}H_{10}NCl$, $PtCl_2$, in sehr dünnen Tafeln, das Quecksilbersalz aus alkoholischer Lö-

sung in strahlenförmig vereinigten Nadeln. Die freie Base, $C_{14}H_9N$, ist ein auf Wasser schwimmendes, dünnes Oel von eigenthümlich aromatischem, nicht unangenehmem Geruch. An der Luft verwandelt sich dasselbe rasch in kleine, glänzende Nadeln des kohlens. Salzes; mit Salzsäure entstehen dichte weifse Nebel. Der Siedepunkt liegt zwischen 182°,5 und 187°,5. Mit Alkohol und Aether mischt sich die Base in jedem Verhältnifs; die wässerige Lösung trübt sich schon in der Handwärme unter Abscheidung eines Theils des gelösten Oels. Mit Chlorkalk tritt keine Färbung ein; mit Salpetersäure verdampft, entwickelt sich der Geruch nach Bittermandelöl. Hiernach ist diese neue Base jedenfalls verschieden von dem Toluïdin und Methylanilin; ob sie mit Anderson's Lutidin identisch ist, läfst Mendius vorläufig noch unentschieden, obwohl die Eigenschaften gegen die Identität sprechen. — Mendius deutet noch an, in welcher Richtung die von ihm beobachtete Reaction einer Ausdehnung fähig ist (1) und wie in Folge derselben die Nitrile mit dem allgemeinen Ausdruck $N'''(C_{2n}H_{2n-1})'''$ dem Ammoniaktypus unterzuordnen seien. Aminbasen (Bildung aus Nitrilen).

Eine Mischung von 14 Vol. salpeters. Methyl und 15 Vol. gesättigtem wässerigem Ammoniak zersetzt sich nach C. Lea (2) in einem nur zu $^1/_3$ damit angefüllten Gefäfse in 3 bis 6 Tagen vollkommen. Aus der Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin enthaltenden Lösung läfst sich nur das Methylamin auf folgendem Wege rein abscheiden. Man destillirt dieselbe mit Aetzkali, sättigt die in Wasser aufgefangenen Basen genau mit Oxalsäure, verdampft im Wasserbade und be- Methylamin.

(1) Acetamid geht nach Mendius' Versuchen nicht in Aethylamin über, wie es nach der Gleichung $N(C_4H_3O_2)H_2 + H_4 = N(C_4H_5)H_2 + H_2O_2$ denkbar wäre. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 227; ausführlicher bezüglich der Darstellung und Eigenschaften des Methylamins Sill. Am. J. [2] XXXIII, 366; Chem. News VI, 46; Rép. chim. pure IV, 445; Chem. Centr. 1862, 602.

+ Am. J. ...

Methylamin. handelt den Rückstand heifs mit Alkohol von 42° B. Die vom ungelöst gebliebenen oxals. Ammoniak abfiltrirte Flüssigkeit bildet beim Verdampfen zwei Schichten, von welchen die untere, das oxals. Methylamin enthaltende, sehr rasch krystallinisch erstarrt. Die perlglänzenden Blätter werden durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol oder aus einer Mischung gleicher Theile Aether und Alkohol von 42° B. gereinigt und die Base durch Destillation mit Kali abgeschieden (zweckmäfsig wegen des heftigen Stofsens, nachdem man das oxals. Methylamin durch Behandlung mit salpeters. Baryt in salpeters. Salz umgewandelt hat). Den von Wurtz beschriebenen Reactionen des Methylamins fügt Lea noch die folgenden hinzu : das Methylamin giebt mit Ceroxydul-, Beryllerde- und Zirkonerdesalzen einen weifsen, im Ueberschufs unlöslichen, mit Thonerdesalzen einen im Ueberschufs löslichen Niederschlag. Antimonchlorür wird rothbraun, Molybdänchlorid röthlich, Rutheniumchlorid braun gefällt, sämmtlich im Ueberschufs unlöslich; Platinchlorür wird nicht gefällt. Palladiumchlorid giebt mit überschüssigem Methylamin einen fleischfarbenen, rasch krystallinisch werdenden Niederschlag, dessen Metallgehalt (gef. 42,45, ber. 41,38) annähernd der Formel des Methylpalladammoniumchlorürs, C_2H_3, H_2Pd, NCl + HO entspricht. Bei einem Ueberschufs von Palladiumchlorür entsteht eine tiefbraune Lösung, welche beim Verdampfen braunrothe, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Blättchen liefert, welche wahrscheinlich das Doppelsalz C_2H_6NCl + PdCl sind. Pikrins. Methylamin ist löslich in Wasser wie in Alkohol und krystallisirt in hellgelben, baumförmig gruppirten Blättchen, oder in dunkleren Prismen und sechsseitigen Tafeln.

Dimethylamin. A. W. Hofmann (1) hat sich überzeugt, dafs nach dem von Göfsmann (2) zur Darstellung von Aethylamin

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 380; Compt. rend. LV, 749; Instit. 1862, 400; Rép. chim. pure V, 43; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 716; Chem. Centr. 1863, 108. — (2) Jahresber. f. 1854, 479.

(wie Petersen (1) zeigte von Dimethylamin) empfohlenen Verfahren (Destillation von saurem schwefligs. Aldehyd-ammoniak mit Kalikalk) nur sehr geringe Mengen dieser Base erhalten werden können. Er befolgte zur Gewinnung und Isolirung derselben folgenden (schon im Jahresber. f. 1861, 494 angedeuteten) Weg. Das Gemenge der Jodüre des Ammoniums, Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Tetramethyl-Ammoniums, wie es durch Einwirkung von Jodmethyl auf alkoholisches Ammoniak entsteht, wird nach der Entfernung des schwerlöslichen Tetramethylammoniumjodürs verdampft und mit Kali destillirt. Von den übergehenden, durch Kalihydrat getrockneten Basen verdichten sich in einer gut erkälteten Röhre Dimethylamin, Trimethylamin und ein Theil des Methylamins. Dieses Basengemenge wird mit Oxaläther in Berührung gebracht, wo das Methylamin sogleich krystallinisches Dimethyloxamid, $C_8H_8N_2O_4$, bildet, während das Dimethylamin in flüssiges, bei 240 bis 250° siedendes dimethyloxamins. Aethyl, $C_{12}H_{11}NO_6$, übergeht. Das Trimethylamin bleibt unverändert und läfst sich im Wasserbade abdestilliren. Behandelt man den Rückstand mit kaltem Wasser, so löst sich das dimethyloxamins. Aethyl leicht auf; es spaltet sich durch Destillation mit Kali in oxals. Kali, Alkohol und Dimethylamin. Aus dem mit Salzsäure verdampften Destillat erhält man durch Behandlung mit einem Alkali reines *Dimethylamin* als stark alkalische, entschieden nach Ammoniak riechende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 8 bis 9°, also sehr nahe dem des Trimethylamins (9°,3) liegt. Das Platinsalz, $C_4H_8NPtCl_3 = [(C_2H_3)_2H_2N], Cl, PtCl_2$, krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln; auch das Goldsalz, $C_4H_8NAuCl_4$, ist leicht krystallisirbar. Dimethylamin.

W. Wicke (2) hat beobachtet, dafs die Blätter von *Chenopodium vulvaria* das Trimethylamin (welches sie nach Trimethylamin.

(1) Jahresber. f. 1857, 381. — (2) Nachrichten der Univers. u. der k. Ges. der Wissensch. zu Göttingen 1862, 379; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 338; Chem. Centr. 1863, 271.

den Versuchen von Dessaignes enthalten) aus besonderen Drüsenorganen aushauchen. Verdampft man die Feuchtigkeit, welche sich an der mit Salzsäure befeuchteten Wand einer Glocke absetzt, unter der die Pflanze vegetirt, mit Platinchlorid, so erhält man das mit Kali den characteristischen Häringsgeruch entwickelnde Platinsalz. Hält man einen mit Salzsäure oder Essigsäure befeuchteten Glasstab über die Pflanze, so bilden sich deutlich wahrnehmbare Nebel. Die ebenfalls Trimethylamin enthaltenden Blüthen von *Crataegus Oxyacantha* schwitzen aus der drüsigen Oberfläche des Blüthenbodens einen alkalisch reagirenden Saft aus, der mit Salzsäure gleichfalls Nebel bildet.

Aethylamin. C. Lea (1) hat das Verhalten des Aethyl- und Diäthylamins gegen Metallsalze beschrieben. Beide Basen waren nach dem im Jahresber. f. 1861, 493 beschriebenen Verfahren dargestellt. Das Aethylamin verhält sich ähnlich wie Ammoniak gegen Cer-, Beryllerde-, Zirkonerde-, Molybdän-, Uranoxyd-, Wismuth- und Antimonoxydsalze, es löst (wie Ammoniak) den in Kupfer-, Zink- und Silbersalzen erzeugten Niederschlag, aber auch die (in Ammoniak unlösliche) Fällung in Thonerdesalzen, Goldchlorid und Rutheniumchlorid; es löst anderseits *nicht* die in Kobalt-, Nickel- und Cadmiumsalzen entstehenden Niederschläge. Der in einer Goldlösung erzeugte, im Ueberschuſs sehr leicht lösliche, röthliche Niederschlag besitzt nicht wie das Knallgold explosive Eigenschaften. Während Ammoniak in einer Lösung von Zinnchlorid einen weiſsen, im Ueberschuſs des Fällungsmittels kaum löslichen Niederschlag giebt, ist der durch Aethylamin erzeugte Niederschlag im Ueberschuſs der Base sehr leicht löslich. Eine alkoholische Lösung von Dinitronaphtalin färbt sich mit Aethylamin, wie mit Ammoniak roth. Der Thonerdealaun des Aethyl-

(1) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 80, 86; Chem. News V, 127, 143, 211; Rép. chim. pure IV, 238; Chem. Centr. 1862, 599.

amins krystallisirt in Octaëdern. Das *Diäthylamin* zeigt in seinem Verhalten zu Metalloxyden grofse Aehnlichkeit mit dem Aethylamin. Es unterscheidet sich vom Ammoniak und Aethylamin darin, dafs Kupferoxyd in ersterem leicht, in Aethylamin etwas schwieriger, in Diäthylamin aber nur in concentrirter Lösung spurweise löslich ist. Der einzige Unterschied von Aethyl- und Diäthylamin liegt darin, dafs Palladiumchlorür durch Aethylamin aber nicht durch Diäthylamin gefällt wird und dafs Zinkoxyd sich leicht in Aethylamin aber nicht in Diäthylamin löst. Der in Quecksilberchlorid durch Ammoniak oder Aethylamin entstehende Niederschlag löst sich in wenig Essigsäure, aber nicht der durch Diäthylamin erzeugte. Gegen Jod verhält sich das Diäthylamin wie [nach den Versuchen von Wurtz (1)] das Aethylamin. Es entsteht eine schwarze, ölartige, nicht explosive Substanz. Weins. Natron-Diäthylamin liefs sich nur in Nadeln krystallisirt erhalten; auch das schwefels. Zinkoxyd-Diäthylamin bildet nur eine zerfliefsliche undeutliche Krystallmasse. Lea giebt noch weiter an, dafs das Aethyl- und Diäthylamin gegen den von Knop (2) als Fällungsmittel für Kali empfohlenen Fluorsiliciumfluorwasserstoff dem Ammoniak ähnlich sich verhielten, sofern dieses Reagens nicht mit den Salzen, sondern nur mit den freien Basen gallertartige Niederschläge erzeuge.

Aethylamin.

Zur Darstellung von Triäthylamin befolgt C. Lea (3) das nachstehende Verfahren : 3 Vol. salpeters. Aethyl, 3 Vol. gesättigtes wässeriges Ammoniak und 2 Vol. Alkohol werden in zugeschmolzenen Röhren 4 Stunden auf 100° erhitzt, der Röhreninhalt mit Salpetersäure neutralisirt, zur Trockene verdampft und dann mit einer alkoholischen Lösung von Aetznatron (zuletzt unter Zusatz von

Triäthylamin.

(1) Jahresber. f. 1850, 448. — (2) Jahresber. f. 1861, 839. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 66; Chem. News VI, 97; Rép. chim. pure IV, 446; Chem. Centr. 1863, 75.

Triäthylamin. etwas Wasser) der Destillation unterworfen. Die übergehenden Basen werden in einem abgekühlten Gemenge von 3 Vol. salpeters. Aethyl und 2 Vol. Alkohol aufgefangen und die so gesättigte Lösung von Neuem in zugeschmolzenen, kaum zur Hälfte angefüllten Röhren 10 bis 12 Stunden auf 80 bis 90° erhitzt. Das Product der Reaction besteht zu $^3/_4$ etwa aus Diäthylamin, der Rest ist Triäthylamin mit wenig Aethylamin. Verdampft man die mit Pikrinsäure neutralisirte Lösung der abgeschiedenen Basen, so scheiden sich zuerst gelbe Nadeln von pikrins. Aethyl- und Triäthylamin und dann pikrins. Diäthylamin als schweres Oel ab. Zur Trennung des Aethyl- und Triäthylamins schüttelt man die aus dem pikrins. Salz abgeschiedenen Basen in mäfsig concentrirter wässeriger Lösung mit etwa $^1/_{10}$ Vol. Aether, welcher das Triäthylamin aufnimmt, während das Aethylamin im Wasser gelöst bleibt. Das Triäthylamin ist ölartig, angenehm ammoniakalisch riechend, leichter als Wasser und nur wenig darin löslich. Es giebt mit Zirkonerde-, Beryllerde-, Cadmium- und Zinksalzen weifse, im Ueberschufs unlösliche Niederschläge. Thonerdehydrat ist in der Base leicht löslich. Nickelchlorür wird grün, Kobaltchlorür grünblau, essigs. Blei weifs, Zinnchlorür weifs, salpeters. Silber braun, Antimonchlorür röthlichbraun, Uranoxyd gelb, salpeters. Quecksilberoxyd gelblich-weifs, Chromoxyd grün, Eisenoxyd braun, Kupferoxyd blau, Manganoxydul bräunlich-weifs, Magnesia und Ceroxydul weifs gefällt; sämmtliche Niederschläge sind im Ueberschufs der Base unlöslich, nur der Silberniederschlag ist etwas löslich. Nicht gefällt werden Platinchlorür, Platinchlorid und Palladiumchlorür. Zinnchlorid giebt einen weifsen, im Ueberschufs der Base löslichen Niederschlag; Goldchlorid erzeugt einen gelben, rasch unter Bildung von Aldehyd sich schwärzenden Niederschlag. Salzs. Triäthylamin krystallisirt leicht in weifsen, federartigen, nicht zerfliefslichen Blättchen; es ist ohne Zersetzung flüchtig und läfst sich sehr leicht entzünden.

Triäthylamin.

Das schwefels. Salz löst sich leicht in Wasser wie in Alkohol und bildet eine undeutliche Krystallmasse; ein Doppelsalz mit schwefels. Zink scheint nicht zu existiren. Das salpeters. Salz ist syrupartig, unkrystallisirbar.

A. W. Hofmann hat nach einer vorläufigen Mittheilung (1) das Verhalten des Triäthylamins und Triäthylphosphins zu Chloressigsäureäther und das des Diäthyl- und Triäthylamins zu Cyansäureäther untersucht. Erhitzt man eine wohlgetrocknete Mischung von monochloressigs. Aethyl und Triäthylamin in einem verschlossenen Rohr einige Stunden auf 100°, so bildet sich eine, von krystallinischem salzs. Triäthylamin durchzogene, klebrige Masse, die als Hauptproduct das Chlorür einer Basis enthält, deren Zusammensetzung sich aus der Gleichung $(C_4H_5)_3N$ + $C_4H_2Cl(C_4H_5)O_4$ = $[(C_4H_5)_3(C_4H_2[C_4H_5]O_4)N]Cl$ ergiebt. Platinchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung einen schwer löslichen, in schönen Rhomben krystallisirenden Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{22}NO_4PtCl_3$ entspricht. Das Goldsalz, $C_{20}H_{22}NO_4AuCl_4$, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 100°. Durch Zersetzung des Platinsalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen des Filtrats im leeren Raum erhält man das Chlorür in langen, in Wasser und in Alkohol äufserst löslichen Nadeln. Die Abscheidung der Base selbst gelingt nicht, sofern das Chlorür bei der Behandlung mit Silberoxyd sich umsetzt in Chlorsilber, Alkohol und in eine krystallinische, zerfliefsliche, neutral reagirende, aber mit Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure krystallisirbare Salze bildende Base, welche nur 3 Aeq. Aethyl enthält. Das in rhomboïdalen Prismen anschiefsende Platinsalz derselben hat die Formel $C_{16}H_{18}NO_4PtCl_3$ = $[(C_4H_5)_3(C_4H_3O_2)N]Cl, PtCl_2$, das in kochendem Wasser leicht lösliche Goldsalz ist =

(1) Lond. R. Soc. Proc. XI, 525; Compt. rend. LIV, 252; Rép. chim. pure IV, 195; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 166; J. pr. Chem. LXXXVII, 216; Chem. Centr. 1862, 841.

Triäthylamin.

$C_{16}H_{18}NO_4AuCl_4$; das salpeters. Salz, $C_{16}H_{18}NO_4$, NO_6, ist sehr leicht löslich in Wasser und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in Nadeln gefällt; das aus absolutem Alkohol krystallisirende Jodür ist äufserst löslich in Wasser und hat die Formel $C_{16}H_{18}NO_4J + C_{16}H_{17}NO_4$. Die durch Einwirkung von Silberoxyd auf die ursprüngliche Verbindung entstandene, neutral reagirende Substanz ist wahrscheinlich der aus der einatomigen Base $C_{16}H_{19}NO_6$ durch Verlust von H_2O_2 hervorgehende Körper $C_{16}H_{17}NO_4$, welcher mit der Formel $C_4H_2(C_4H_5)_3NO_4$ auch als Triäthylglycocoll betrachtet werden kann. Derselbe wird in der Siedehitze weder durch Kalilauge noch durch Salpetersäure oder durch salpetrige Säure zersetzt; bei der Destillation für sich liefert er neben einem Rückstand von Kohle eine sehr flüchtige Base, welche nicht Triäthylamin ist. — Triäthylphosphin verhält sich gegen monochloressigs. Aethyl ganz analog wie das Triäthylamin. Bei gröfseren Mengen ist es zweckmäfsig, die Einwirkung durch Zusatz des gleichen Volums wasserfreien Aethers zu mäfsigen. Die gebildete sehr klebrige Masse liefert ein Platinsalz von der Formel $C_{20}H_{22}PO_4PtCl_3$. Aus dem Chlorür entsteht durch Einwirkung von Silberoxyd ein krystallinischer, in allen seinen Eigenschaften der Stickstoffverbindung $C_{16}H_{17}NO_4$ ähnlicher Körper von der Formel $C_{16}H_{17}PO_4$. Er erstarrt beim Verdampfen der wässerigen Lösung als strahlige Masse, bildet das Platinsalz $C_{16}H_{18}PO_4PtCl_3$ und das etwas löslichere Jodür $C_{16}H_{18}PO_4J + C_{16}H_{17}PO_4$. — Versetzt man reines Diäthylamin tropfenweise mit cyans. Aethyl, so bildet sich durch directe Verbindung beider beim Erkalten eine krystallinische Masse von Triäthylharnstoff $C_2H(C_4H_5)_3N_2O_2$. Derselbe ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 63° und destillirt bei 223° (corrig.) ohne Zersetzung. Er bildet weder mit Säuren noch mit Platin- oder Goldchlorid Verbindungen und zerfällt mit Alkalien in Diäthylamin, Aethylamin und Kohlensäure. Cyansäuredampf wird von Triäthylamin nur langsam ab-

sorbirt, ohne dafs eine Verbindung stattfindet; die Lösung setzt nach einiger Zeit Krystalle von Cyanursäure ab. Ebenso wenig vereinigt sich Triäthylamin mit cyans. Aethyl weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 200°. Das cyans. Aethyl verwandelt sich in Berührung mit der Base nur langsam in cyanurs. Aethyl. Es ergiebt sich hieraus, dafs der Cyansäureäther nur mit primären und secundären Monaminen, nicht mit tertiären, Harnstoffe bildet, ein Verhalten, das sich bei den Diaminen wiederholt. Aethyltetrāthyldiamin verändert sich nicht im mindesten in Berührung mit cyans. Aethyl und die von Wurtz (1) mittelst Nicotin unter diesen Umständen erhaltenen Krystalle bestehen nur aus cyanurs. Aethyl.

Phenylbasen und dahin Gehöriges. Anilin.

Leitet man den Dampf von Anilin durch eine rothglühende Glasröhre, so scheidet sich, nach A. W. Hofmann (2), Kohle ab, es entwickelt sich Blausäure und Ammoniak, und in der Vorlage condensirt sich ein braunes Liquidum, aus welchem nach vorgängigem Sättigen des unzersetzten Anilins mit einer Säure durch Destillation bei 80° siedendes Benzol und bei 190 bis 195° siedendes Benzonitril (3) isolirt werden kann. Aufserdem findet sich unter den Zersetzungsproducten eine kleine Menge einer indifferenten, krystallinischen Substanz und eine ölartige Base von sehr hohem Siedepunkt. Die Bildung des (durch alkoholische Kalilauge in Ammoniak und Benzoësäure zerfallenden) Benzonitrils erfolgt, der Gleichung $C_{12}H_7N + C_2NH = C_{14}H_5N + NH_3$ entsprechend, wahrscheinlich durch Einwirkung der als Zersetzungsproduct auftretenden Blausäure auf einen anderen Theil des Anilins; sie ist in-

(1) Jahresber. f. 1851, 386. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 383; Compt. rend. LV, 805; Instit. 1862, 401; Rép. chim. pure V, 95; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 23; Chem. Centr. 1863, 157. — (3) Das Benzonitril erstarrt nach Hofmann in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether zu einer krystallinischen, bei —17° wieder schmelzenden Masse.

Anilin. sofern von Interesse, als sie die Möglichkeit des Uebergangs von einem Kohlenwasserstoff $C_{2n}H_{2n-6}$ zu einer Säure $C_{2n+2}H_{2n-6}O_4$ darlegt.

H. Letheby (1) giebt an, dafs das giftig wirkende Nitrobenzol im Magen in Anilin verwandelt werde. Zur empfindlichen Nachweisung dieser Base benutzt er das dem Strychnin (2) ähnliche Verhalten derselben bei der Einwirkung des electrischen Stroms. Bringt man einen Tropfen einer Lösung von Anilin in verdünnter Schwefelsäure auf einen Platinstreifen, der den positiven Pol einer kleinen Grove'schen Batterie bildet, und berührt dann die Lösung mit dem negativen Pol, so nimmt die letztere sogleich eine purpurrothe Färbung an. Ist die Lösung der Base concentrirt, so färbt sie sich tief blau oder auch grünlichblau, indem sich der färbende Körper als feines Pulver auf das Platin niederschlägt. Derselbe ist schmutzig blauschwarz, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Ammoniak, löslich in concentrirter Schwefelsäure je nach der Concentration mit blauer, grüner oder violetter Farbe. Durch Wasser wird der Farbstoff wieder als schmutzig smaragdgrünes Pulver gefällt. Durch reducirende Agentien wird er theilweise entfärbt; mit Kalk und Eisenvitriol entsteht eine Lösung, welche, wie die des Indigs, an der Luft blau wird.

Chlor- und Bromanilin. P. Griefs (3) hat sich überzeugt, dafs das nach dem Verfahren von Mills (4) (Destillation von Bromacetylphenylamid mit Kali) dargestellte Bromanilin völlig identisch ist mit dem von Hofmann aus Bromisatin erhaltenen Bromanilin. Dasselbe gilt für das Chloranilin. Das ganz reine Bromanilin schmilzt, nach Griefs, bei 57° und krystallisirt stets in Octaëdern. Auf dem von Mills befolgten Wege läfst sich gleich vortheilhaft auch Dibrom-

(1) Chem. Soc. J. XV, 161; Chem. Centr. 1862, 877. — (2) Jahresber. f. 1856, 758. — (3) In der S. 337 angef. Abhandl.; auch Chem. Centr. 1862, 433. — (4) Jahresber. f. 1860, 348.

anilin und Dichloranilin darstellen. Versetzt man Acetanilid, welches in Wasser vertheilt ist, bis zur Bildung einer röthlichen, harzigen Masse mit Brom, und unterwirft das so entstandene rohe Dibromacetanilid nach Entfernung des Wassers der Destillation mit Kali, so geht Dibromanilin in Oeltropfen über, welche zu weifsen Nadeln erstarren. Löst man dieses in erwärmter mäfsig concentrirter Salzsäure, so bleibt etwa vorhandenes Tribromanilin ungelöst; verdampft man die salzs. Lösung zur Trockne und behandelt mit heifsem Wasser, so bleibt nur Dibromanilin, während vorhandene Spuren von salzs. Bromanilin sich lösen. Das Dibromanilin krystallisirt aus Weingeist in Nadeln oder langen Blättchen, welche bei 79°,5 schmelzen. Das salzs. Salz, $C_{12}H_5Br_2N$, HCl, krystallisirt in palmzweigartigen Formen, das leicht zersetzbare Platinsalz, $C_{12}H_5Br_2N$, HCl, $PtCl_2$, in gelben Prismen. — Zur Gewinnung des Dichloranilins leitet man in eine wässerige Lösung von Acetanilid so lange Chlor, bis das ausgeschiedene rohe Dichloracetanilid (1) eine etwas weiche Beschaffenheit angenommen hat. Bei der Destillation desselben mit Kali erhält man Dichloranilin, welches wie das Dibromanilin zu reinigen ist. Es krystallisirt in weifsen, in Wasser fast unlöslichen, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln; das Platinsalz, $C_{12}H_5Cl_2N$, HCl, $PtCl_2$, bildet gelbe, durch heifses Wasser leicht zersetzbare Prismen.

Chlor- und Bromanilin.

P. Griefs (2) hat Ausführlicheres mitgetheilt über die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin und seine Verwandten entstehenden (schon im Jahresbericht f. 1861, 496 kurz erwähnten) Basen. Griefs hebt zuvörderst hervor, dafs das Verhalten des Anilins gegen

Aus Phenylbasen durch salpetrige Säure entstehende Körper.

(1) Aus Alkohol krystallisirt das Dichloracetanilid, wie auch die entsprechende Bromverbindung in weifsen, grofsen, demantglänzenden Krystallen. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 257; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 281; Chem. Centr. 1862, 465.

Aus Phenylbasen durch salpetrige Säure entstehende Körper.

salpetrige Säure nur dann zu erklären sei, wenn man dasselbe nicht als Phenylamin $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$, sondern als Amidobenzol $C_{12}H_5(NH_2)$ betrachte. Mit dieser Ansicht stehe auch die Beobachtung in Einklang, dafs die den Phenylsäuren entsprechenden Chloride bei ihrer Einwirkung auf Ammoniak wahre Amide bilden, welche von den isomeren Anilinen sich dadurch unterscheiden, dafs sie mit Alkalien sogleich in Ammoniak und in die ursprüngliche Phenylsäure zerfallen. Diese Betrachtungsweise liegt den rationellen Formeln und auch der Bezeichnung der nachstehenden basischen Verbindungen zu Grunde. — *Diazoamidobenzol*, $C_{24}H_{11}N_3 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_4N_2\\C_{12}H_5(NH_2)\end{matrix}\right\}$, bildet sich beim Einleiten eines langsamen Stroms von salpetriger Säure in eine kalt zu haltende Lösung von Anilin in 6 bis 10 Th. Alkohol, bis eine Probe der Lösung beim Verdampfen einen öligen Rückstand läfst, der harzig-krystallinisch erstarrt, oder bis dieser Rückstand beginnt in schwacher Essigsäure unlöslich zu werden. Die braunrothe alkalische Lösung enthält dann neben Diazoamidobenzol mehr oder weniger Phenylsäure, Benzol, salpeters. und salpetrigs. Anilin und einen neuen, Salpetersäure-Diazobenzol genannten Körper. Beim Vermischen der alkoholischen Lösung mit viel Wasser scheidet sich nur das Diazoamidobenzol als ölige, erstarrende Masse, bei längerem Stehen auch in gelben Krystallen ab. Man befreit dasselbe durch Pressen und Waschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge und krystallisirt es mehrmals aus heifsem Weingeist um. Es bildet goldgelbe, glänzende, geschmack- und geruchlose Blättchen, seltener Nadeln, löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol und in jedem Verhältnifs in Aether. Es schmilzt bei 91° zu einem rothbraunen, bei 50° wieder krystallinisch erstarrenden Oel; in höherer Temperatur wird es zersetzt; bei gröfseren Mengen erfolgt gegen 200° heftige Explosion. In schwachen Säuren ist es unlöslich; starke Säuren zer-

setzen es leicht unter Entwickelung von Stickgas. Nur das Verhalten gegen Platinchlorid und salpeters. Silber zeigt, daſs in dieser Verbindung der basische Character des Anilins nicht völlig verschwunden ist. Das Platinsalz, $C_{24}H_{11}N_3,HCl, PtCl_2$, ist in Alkohol, Aether und Wasser fast unlöslich, leicht zersetzbar, beim starken Erhitzen verpuffend und scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit salzsäurehaltigem Platinchlorid in kleinen, röthlichen Nadeln oder Prismen ab. Mit salpeters. Silber giebt die Base einen grünlichgelben Niederschlag, dessen Zusammensetzung sich der Formel $C_{24}H_{11}N_3, NAgO_6$ nähert (1). Erwärmt man Diazoamidobenzol mit starker Salzsäure unter einer Schichte von Aether, so zerfällt es nach der Gleichung : $C_{24}H_{11}N_3 + 2HO + HCl = C_{12}H_6O_2 + C_{12}H_7N, HCl + N_2$, in Phenylsäure, salzs. Anilin und Stickgas. Grieſs vermuthet, daſs bei Einwirkung von wasserfreier Salzsäure statt der Phenylsäure Chlorbenzol, $C_{12}H_5Cl$, entstehe. Beim Vermischen von Diazoamidobenzol mit Brom in ätherischer Lösung scheidet sich bromwasserstoffs. Diazobenzol $C_{12}H_4N_2$, HBr, ab. Die ätherische Mutterlauge enthält neben in weiſsen Nadeln krystallisirendem Tribromanilin als secundäres Product ölartiges Brompikrin. Behandelt man in einer Mischung von Alkohol und Aether gelöstes Diazoamidobenzol mit salpetersäurehaltiger salpetriger Säure, so bilden sich nach der Gleichung : $C_{24}H_{11}N_3 + NO_3 + 2(NHO_6) = 2(C_{12}H_4N_2, NHO_6) + 3HO$, weiſse Krystalle von Salpetersäure-Diazobenzol (vergl. S. 342). Aus Phenylbasen durch salpetrige Säure entstehende Körper.

Diazoamidobrombenzol, $C_{24}H_9Br_2N_3 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_3BrN_2\\C_{12}H_4Br(NH_2)\end{matrix}\right\}$, scheidet sich bei Behandlung einer alkoholischen Lösung von Bromanilin (S. 336) mit salpetriger Säure in kurzer Zeit

(1) Beim Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge dieser Silberverbindung bleibt eine näher zu untersuchende, den Anilinfarbstoffen verwandte, in violetten Blättchen krystallisirende Base.

Aus Phenylbasen durch salpetrige Säure entstehende Körper.

aus und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Es bildet gelbrothe, stark glänzende Blättchen oder Nadeln, ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und schmilzt bei 145°. Im Uebrigen gleicht es dem Diazoamidobenzol (1). Das Platinsalz, $C_{24}H_9Br_2N_3$, 2 HCl, 2 $PtCl_2$, bildet leicht verzischende, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliche, fahlgelbe, haarfeine Krystalle. — *Diazoamidochlorbenzol*, $C_{24}H_9Cl_2N_3$, wird wie die Bromverbindung aus Chloranilin erhalten und bildet gelbe, bei 124°,5 schmelzende Nadeln oder Blättchen. — *α Diazoamidonitrobenzol*, $C_{24}H_9(NO_4)_2N_3 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_3(NO_4)N_2 \\ C_{12}H_4(NO_4)(NH_2) \end{matrix}\right\}$, schlägt sich beim Einleiten von salpetriger Säure in eine nicht zu verdünnte kalte alkoholische Lösung von α Nitranilin als gelbe krystallinische Masse nieder, die aus einer Anhäufung körniger oder moosförmiger mikroscopischer Gebilde besteht. Es ist unlöslich in Wasser und selbst sehr schwerlöslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 224°,5 zu einem rothbraunen Oel und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Es ist fast völlig indifferent und bildet selbst mit Platinchlorid keine Verbindung; nur mit salpeters. Silber entsteht in alkoholischer Lösung eine gelbgrüne amorphe Fällung. — *β Diazoamidonitrobenzol* ist isomer mit der vorhergehenden Verbindung und entsteht in gleicher Weise aus β Nitranilin. Es ist eben so schwerlöslich, schmilzt aber bei 195°,5 und krystallisirt aus Aether oder Alkohol in meist bestimmt ausgeprägten rubinrothen oder rothgelben Prismen. — *Diazoamidodibrombenzol*, $C_{24}H_7Br_4N_3 = \begin{matrix} C_{12}H_2Br_2N_2 \\ C_{12}H_3Br_2(NH_2) \end{matrix}$, entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine selbst

(1) Griefs berichtigt hier die frühere Angabe (Jahresber. f. 1860, 350), wonach das Diazoamidobrombenzol verschiedene Eigenschaften zeige, je nachdem Bromanilin aus Bromisatin oder Bromacetanilid zu seiner Gewinnung verwendet wäre. Es besteht keine Differenz in den Eigenschaften.

sehr verdünnte Lösung von Dibromanilin als voluminöser gelber Niederschlag, der aus einem Haufwerk mikroscopischer verfilzter Nadeln besteht. Es ist sehr schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol oder Aether meist in kleinen, goldgelben, bei 167°,5 schmelzenden Nadeln, bisweilen in gelbbraunen Körnern oder auch in gelb- oder rubinrothen wohlausgebildeten Prismen, welche letztere indessen beim Umkrystallisiren wieder in die goldgelben haarfeinen Nadeln sich umwandeln. — *Diazoamidodichlorbenzol,* $C_{24}H_7Cl_4N_3 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_2Cl_2N_2\\C_{12}H_3Cl_2(NH_2)\end{matrix}\right\}$, entsteht in gleicher Weise aus Dichloranilin und krystallisirt in hellschwefelgelben, haarfeinen Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether und schmilzt bei 126°,5. Diese, wie die vorhergehende Verbindung bilden keine Platindoppelsalze mehr; sie verhalten sich eher wie eine Säure, sofern sie in alkoholischer Kalilauge ohne Zersetzung löslich sind. — Tribromanilin verhält sich gänzlich indifferent gegen salpetrige Säure. — *Diazoamidotoluol,* $C_{28}H_{15}N_3 = \left.\begin{matrix}C_{14}H_6N_2\\C_{14}H_7(NH_2)\end{matrix}\right\}$ bildet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in eine concentrirte, mit 2 bis 3 Vol. Aether vermischte alkoholische Lösung von Toluidin, bis dieselbe beim Verdunsten gelbe Nadeln hinterläfst. Man läfst nun freiwillig verdampfen, wascht die erhaltenen Krystalle mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus Alkohol oder Aether um. Die in gelben oder rothgelben, stark glänzenden Nadeln oder Prismen anschiefsende Verbindung gleicht in jeder Beziehung dem Diazoamidobenzol. Das Platinsalz, $C_{28}H_{15}N_3$, 2HCl, 2PtCl$_2$, bildet gelbe, dem Jodblei ähnliche, beim Erhitzen verzischende Blättchen. — *Diazoamidonitranisol,* $C_{28}H_{13}N_5O_{12} = \left.\begin{matrix}C_{14}H_5(NO_4)N_2O_2\\C_{14}H_6(NO_4)NH_2)O_2\end{matrix}\right\}$, fällt beim Einleiten von salpetriger Säure in eine verdünnte alkoholische Lösung von Nitranisidin, $C_{14}H_6(NO_4)(NH_2)O_2$, in mikroscopischen gelben Nadeln nieder, welche sich nicht in Wasser, nur schwer in heifsem Alkohol und Aether

Aus Phenylbasen durch salpetrige Säure entstehende Körper.

Aus Phenylbasen durch salpetrige Säure entstehende Körper.

lösen und beim Erhitzen anfangs schmelzen, dann verpuffen. In starker Salzsäure lösen sie sich unter Entwickelung von Stickgas zu einer braunen Flüssigkeit, welcher Aether ein aromatisch riechendes Oel (wahrscheinlich Oxynitranisol) entzieht; an die Salzsäure bleibt Nitranisidin gebunden. Diese Zersetzung entspräche der Gleichung : $C_{28}H_{13}(NO_4)_2N_3O_4 + HCl + 2HO = C_{14}H_6(NH_2)(NO_4)O_2$, $HCl + C_{14}H_7(NO_4)O_4 + N_2$.

Griefs giebt ferner noch an (1), dafs das S. 339 erwähnte Salpetersäure-Diazobenzol einfacher durch Einwirkung von salpetriger Säure auf salpeters. Anilin, entsprechend der Gleichung $C_{12}H_7N$, $NHO_6 + NO_3 = C_{12}H_4N_2$, $NHO_6 + 3HO$, entstehe und dafs salpeters. Benzidin, $C_{24}H_{12}N_2$, $2NHO_6$, bei gleicher Behandlung einen neuen Stickstoffkörper liefert von der Formel $C_{24}H_6N_4$, $2NHO_6$. Dieser krystallisirt in schönen weifsen Nadeln, löst sich leicht in Wasser und explodirt wie Knallquecksilber. Das Platinsalz ist $C_{24}H_6N_4$, $2HCl$, $2PtCl_2$. Mit Brom entsteht aus diesem Körper die in rothen Krystallen anschiefsende Verbindung $C_{24}H_6N_4$, $2HBr$, Br_4 und in kochendem Wasser zerfällt er unter Bildung einer in sublimirbaren Blättchen krystallisirenden Substanz, $C_{24}H_{10}O_4$, welche dem Phenylalkohol nach ihren Eigenschaften analog ist. Das Platinsalz liefert durch Erhitzen mit kohlens. Natron nach der Gleichung $C_{24}H_6N_4$, $2HCl$, $2PtCl_2 = C_{24}H_8Cl_2 + N_4 + 2PtCl_2$ weifse flüchtige Blättchen des entsprechenden Chlorids. — Salpeters. Naphtalidin liefert die Verbindung $C_{20}H_6N_2,NHO_6$, und diese zerfällt mit kochendem Wasser (analog wie sich aus Salpetersäure-Diazobenzol Phenylalkohol bildet) nach der Gleichung $C_{20}H_6N_2$, $NHO_6 + 2HO = C_{20}H_8O_2 + N_2 + NHO_6$, in den leicht schmelzbaren, unzersetzt flüchtigen und wie Kreosot riechenden Naphtylalkohol $C_{20}H_8O_2$.

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 418; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 449; Chem. Centr. 1863, 125.

In den französischen Anilinfabriken bezeichnet man den Theil der basischen Oele, welcher einen höheren Siedepunkt als das Anilin besitzt, als „*queues d'aniline*". A. W. Hofmann (1) hat aus diesen queues d'aniline, welche ihm von Collin und Coblentz geliefert wurden, eine neue, *Paranilin* genannte, Base isolirt, welche, wie es scheint, durch Einwirkung der Wärme auf Anilin entsteht. Der Siedepunkt des Products, in welchem diese Base enthalten war, stieg gleichmäfsig von 182° bis nahe zur Rothglühhitze. Der zwischen 200 und 220° und zwischen 270 und 300° übergehende Antheil enthält viel Toluïdin und Toluylendiamin; der über 330° destillirende Theil ist ein braunes, klebriges, kaum bewegliches Liquidum, welches durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in ein in Wasser sehr schwer lösliches und in ein leicht lösliches schwefels. Salz sich verwandelt. Letzteres liefert, mit Natron zersetzt, eine ölartige, klebrige, nach einigen Tagen erstarrende Base, das *Paranilin*, welches durch Pressen zwischen Papier und Krystallisation aus Wasser und Alkohol in langen, weifsen, seideglänzenden Nadeln erhalten wird. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 192° und destillirt in weit höherer Temperatur ohne Zersetzung. Die Untersuchung der Salze, welche 1 oder 2 Aeq. Säure enthalten, führte für die Base zur Formel $C_{24}H_{14}N_2$. Die leicht darzustellenden Salze mit 1 Aeq. Säure sind hellgelb und die Lösungen zeigen stark grüne Fluorescenz. Die Lösung der Base in concentrirter Salzsäure setzt gelbe hexagonale Tafeln des Salzes $C_{24}H_{14}N_2$, 2HCl, 2HO ab, welche sich in Berührung mit Wasser sogleich in gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Nadeln von einfach-saurem Salz, $C_{24}H_{14}N_2$, HCl, 2HO (bei 100°), umwandeln. Bei 115° ist dasselbe was- Paranilin.

(1) Compt. rend. LV, 781; Instit. 1862, 399; Rép. chim. pure V, 93; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 1; Dingl. pol. J. CLXVIII, 139; Chem. Centr. 1863, 164.

serfrei. Das Platinsalz, $C_{24}H_{14}N_2$, HCl, $PtCl_2$, bildet gelbe, schwer lösliche Prismen, das salpeters. Salz, $C_{24}H_{14}N_2$, HNO_6, gelbe sternförmig gruppirte Nadeln. Das aus der Lösung des Paranilins in verdünnter Schwefelsäure in kleinen, strahligen, in Wasser leicht löslichen Nadeln anschiefsende Salz $C_{24}H_{14}N_2$, $H_2S_2O_8$, verwandelt sich durch Digestion mit Paranilin in das sehr ähnliche Salz von der Formel $2C_{24}H_{14}N_2$, $H_2S_2O_8$. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Paranilin entstehen die äthylirten Basen $C_{24}H_{13}(C_4H_5)N_2$ und $C_{24}H_{12}(C_4H_5)_2N_2$, deren Salzlösungen ebenfalls fluoresciren. Chlorbenzoyl bildet mit Paranilin kleine, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln von der Formel $C_{24}H_{13}(C_{14}H_5O_2)N_2$.

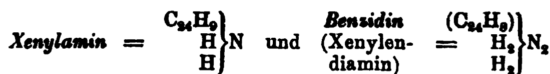
Xenylamin (Martylamin).

Der in Wasser unlösliche Theil des schwefels. Salzes, welches sich neben schwefels. Paranilin aus der über 330° siedenden Portion der queues d'aniline, wie oben angegeben, bildet, enthält nach Hofmann's weiterer Mittheilung (1) eine andere Base, das *Xenylamin* (von ξενος, fremd), welche aus dem durch Kochen mit Weingeist und durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser gereinigten Salz durch Aetznatron bei Gegenwart von Weingeist, zuletzt durch Wasser abgeschieden wird. Das durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigte Xenylamin bildet weifse, nach dem Trocknen etwas graue Nadeln oder Schuppen, leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, schmelzbar bei 45° und bei 322° unverändert destillirend. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{24}H_{11}N$. Das oben erwähnte, durch seine Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnete schwefels. Salz, $2C_{24}H_{11}N$, $H_2S_2O_8$, bildet kleine, in Alkohol etwas löslichere Nadeln; das salpeters. Salz, $C_{24}H_{11}N$, HNO_6, krystallisirt in weifsen, in Wasser ziemlich löslichen Tafeln, das Chlorür, $C_{24}H_{11}N$, HCl, in

(1) Compt. rend. LV, 901; Rép. chim. pure V, 97; Chem. Contr. 1863, 410.

weifsen Nadeln, das Platinsalz, $2(C_{24}H_{11}N, HCl, PtCl_2)$ + 2HO, ist ein blafsgelbgrauer, krystallinischer Niederschlag, der selbst bei 150° nicht wasserfrei wird. Durch wiederholte Behandlung des Xenylamins mit Jodäthyl und Silberoxyd erhält man schliefslich eine, nicht weiter äthylirbare Base, deren Platinsalz = $[C_{24}H_{10}(C_4H_5)_2N]Cl, PtCl_2$, das in Prismen krystallisirende, in Alkohol leicht lösliche Bromür = $C_{24}H_{10}(C_4H_5)_2N$, Br und das in Tafeln anschiefsende Jodür = $C_{24}H_{10}(C_4H_5)_2N$, J ist. Die durch Behandlung der letzteren Salze in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd erhaltene Verbindung besitzt keine alkalische Reaction; sie krystallisirt in langen, weifsen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, schmilzt unter 100° und verflüchtigt sich in höherer Temperatur ohne Zersetzung. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{32}H_{19}N = C_{24}H_9(C_4H_5)_2N$. Das Xenylamin ist demnach ein primäres Monamin von der Formel $C_{24}H_9, H_2N$. Durch Behandlung mit Jodmethyl verwandelt sich das Diäthylxenylamin in ein Jodür, welches mit Silberoxyd eine stark alkalische Lösung einer Ammoniumbase liefert, deren schwer lösliches, nadelförmiges Platinsalz die Formel $[C_{24}H_9(C_4H_5)_2(C_2H_3)N]Cl, PtCl_2$ hat. Chlor, Brom oder oxydirend wirkende Körper erzeugen aus dem Xenylamin schwarze, unkrystallisirbare Körper; die alkoholische Lösung erstarrt beim Einleiten von salpetriger Säure zu einer Masse rother Krystalle, welche sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und leicht in Aether lösen. Diese Verbindung hat die Formel $C_{48}H_{19}N_3 = [(C_{24}H_9)_2N'''H]N_2$. Säuren verwandeln dieselbe leicht in Xenylamin unter gleichzeitiger Bildung einer anderen, noch nicht näher untersuchten Verbindung. Hofmann hebt noch hervor, dafs das Xenylamin, dessen Entstehungsweise nicht ermittelt ist, zu dem Benzidin in derselben Beziehung steht, wie das Phenylamin zum Phenylendiamin, wie sich dies aus den Formeln

Xenylamin (Martylamin).



ergiebt. Das Benzidin ist ebenfalls analog wie das Xenylamin nur durch Behandlung mit Jodmethyl (nicht mit Jodäthyl) in eine Ammoniumbase umwandelbar. In einer etwas später erschienenen, sonst ganz gleichlautenden Mittheilung (1) nennt Hofmann die oben als Xenylamin bezeichnete Base *Martylamin.*

Chrysanilin. Bei der Gewinnung des Rosanilins aus Anilin bildet sich gleichzeitig eine harzartige, schwach basische Substanz, aus welcher E. C. Nicholson durch successive Behandlung mit Lösungsmitteln einen gelben Farbstoff isolirt hat. A. W. Hofmann (2) nennt diesen, von ihm näher untersuchten, Seide und Wolle prachtvoll goldgelb färbenden Körper *Chrysanilin.* Derselbe ist ein amorphes, dem frisch gefällten chroms. Blei ähnliches, kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösliches Pulver. Es bildet mit Säuren zwei Reihen krystallinischer Salze. Die Base hat die Formel $C_{40}H_{17}N_3$. Das zweifach-salzs. Salz, $C_{40}H_{17}N_3$, 2HCl, bildet sich als schuppiger Niederschlag beim Vermischen einer Auflösung der Base in verdünnter Säure mit concentrirter Salzsäure. Das Salz, von dem auch eine wasserhaltige Form (mit 2HO) existirt, ist leicht in Wasser, weniger in Alkohol und fast gar nicht in Aether löslich. Es verändert bei 100 bis 120° sein Gewicht nicht; bei 14tägigem Erhitzen auf 160 bis 180° verwandelt es sich unter Säureverlust in ein gelbes krystallinisches Pulver von einfach-salzs. Salz, $C_{40}H_{17}N_3$, HCl, welches etwas weniger löslich in Wasser ist. Die salpeters. Salze des Chrysanilins krystallisiren mit der gröfsten Leichtigkeit in rubinrothen Nadeln, welche so schwer löslich in Wasser sind, dafs eine Lösung von salpeters.

(1) Lond. R. Soc. Proc. XII, 389. — (2) Compt. rend. LV, 817; Instit 1862, 405; Rép. chim. pure V, 96; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 33; Dingl. pol. J. CLXVIII, 133; Chem. Centr. 1863, 348.

Kali (im Liter 1 Grm. Salpetersäure enthaltend) durch ein Chrysanilinsalz sogleich krystallinisch gefällt wird. Beim Kochen von überschüssigem Chrysanilin mit verdünnter Salpetersäure erhält man einfach-saures Salz, $C_{40}H_{17}N_3$, HNO_6, dessen Lösung beim Vermischen mit kalter concentrirter Salpetersäure das durch Wasser zersetzbare und dem Ferricyankalium sehr ähnliche zweifach-salpeters. Chrysanilin, $C_{40}H_{17}N_3$, $2HNO_6$, liefert. Das schwefels. Salz ist leicht löslich, kaum krystallinisch, das Platinsalz krystallisirt aus verdünnter salzs. Lösung in grofsen, schönen Tafeln.

Der von A. W. Hofmann (1) bei der Einwirkung von Zweifach-Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, auf Anilin neben Carbotriphenyltriamin und anderen amorphen Basen beobachtete carmoisinrothe Farbstoff wird gegenwärtig in gröfserem Mafsstabe mittelst Zinnchlorid, salpeters. Quecksilberoxydul u. s. w. dargestellt und unter verschiedenen Namen (Anilinroth, Fuchsin, Magenta) in den Handel gebracht (vgl. techn. Chemie). Hofmann (2) nennt die in diesem Farbstoff enthaltene Base (deren Verbindungen von Nicholson rein dargestellt und Ihm zur Untersuchung übergeben waren) *Rosanilin*. Man erhält sie durch Fällung der kochenden Lösung des essigs. Salzes, welches gewöhnlich in der Färberei verwendet wird, mit überschüssigem Ammoniak. Die Base scheidet sich zuerst als röthlicher krystallinischer Niederschlag und dann im vollkommen reinen Zustande aus dem farblosen Filtrat in weifsen Nadeln oder Tafeln ab. Sie ist sehr wenig löslich in Wasser, etwas löslicher in Alkohol, unlöslich in Aether, und färbt Rosanilin und Leukanilin.

(1) Jahresber. f. 1858, 351. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XII, 2; Phil. Mag. [4] XXIV, 547; Chem. News V, 130, 141, 155; Pharm. J. Trans. III, 570; Compt. rend. LIV, 428; Ann. chim. phys. [3] LXV, 207; Rép. chim. pure IV, 157; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 322; J. pr. Chem. LXXXVII, 226; Chem. Centr. 1862, 570, 587; Dingl. pol. J. CLXV, 60.

Rosanilin und Leukanilin.

sich an der Luft ohne Aenderung des Gewichts rasch rosenroth, dann dunkelroth; über 130° zerfällt das Rosanilin unter Rücklassung von Kohle in eine vorzugsweise aus Anilin bestehende ölige Flüssigkeit. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{40}H_{19}N_3$, H_2O_2 und es bildet als dreisäuriges Triamin wahrscheinlich drei Reihen meist leicht krystallisirbarer Salze mit 1, 2 und 3 Aeq. Säure, von welchen indessen nur die mit 1 und 3 Aeq. Säure bekannt sind. Die Salze mit 1 Aeq. Säure, welche sich vorzugsweise bilden, sind sehr beständig und zeigen meistens im reflectirten Licht das metallische Grün der Cantharidenflügel; im durchfallenden Licht sind die Krystalle roth und bei bestimmter Dicke undurchsichtig. Die alkoholische Lösung ist prachtvoll carmoisinroth. Die Salze mit 3 Aeq. Säure zersetzen sich schon durch die Wirkung des Wassers oder beim Erwärmen auf 100°, sie sind braungelb und löslicher in Wasser und in Alkohol. Das *salzs. Rosanilin*, $C_{40}H_{19}N_3$, HCl, scheidet sich aus der kochenden Lösung in oft sternförmig vereinigten rhombischen Tafeln ab; es ist schwer löslich in Wasser, löslicher in Alkohol und in Salzsäure, unlöslich in Aether, sehr hygroscopisch und wird erst bei 130° wasserfrei. Die mit sehr concentrirter Salzsäure erwärmte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Netz prachtvoller Nadeln des Salzes $C_{40}H_{19}N_3$, 3 HCl, welches mit concentrirter Salzsäure gewaschen und über Schwefelsäure und Kalk im leeren Raum getrocknet werden mufs, da es durch Wasser in das einsäurige Salz zerfällt. Bei 100° werden die braunen Krystalle unter Säureverlust indigblau, dann grün und gehen ebenfalls in das Salz mit 1 Aeq. Säure über. Die Platinverbindungen beider Salze haben die Formeln $C_{40}H_{19}N_3$, HCl, $PtCl_2$ und $C_{40}H_{19}N_3$, 3 HCl, 3 $PtCl_2$. Das *bromwasserstoffs. Rosanilin*, $C_{40}H_{19}N_3$, HBr, gleicht dem salzs. Salz vollkommen, nur ist es noch schwerer löslich. Das *schwefels. Rosanilin*, 2 $C_{40}H_{19}N_3$, $H_2S_2O_8$ (bei 130°), setzt sich aus der Lösung der Base in siedender, verdünnter

Schwefelsäure in metallisch-grünen Krystallen ab, welche sich schwer in Wasser, etwas leichter in Alkohol und gar nicht in Aether lösen. Das saure Salz krystallisirt schwierig. Das *oxals. Rosanilin*, $2 C_{40}H_{19}N_3, H_2C_4O_8 + 2 HO$ (bei 100°), ist dem schwefels. Salz ähnlich und verliert den Wassergehalt erst bei seiner Zersetzungstemperatur. *Essigs. Rosanilin*, $C_{40}H_{19}N_3, C_4H_4O_4$, bildet 1/4 Zoll dicke Krystalle, welche sich leichter in Wasser und in Alkohol lösen, aber nicht umzukrystallisiren sind. Das ameisens. Salz ist ihm ähnlich. Mit zweifach-chroms. Kali giebt die Lösung des essigs. Salzes einen ziegelrothen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser in ein grünes, krystallinisches, fast unlösliches Pulver verwandelt. Das pikrins. Salz bildet in Wasser sehr schwer lösliche, röthliche Nadeln. — Eine salzs. Lösung von Rosanilin wird in Berührung mit metallischem Zink bald entfärbt unter Bildung eines neuen farblosen Triamins, des *Leukanilins*. Leichter erhält man dieses durch Digestion eines Rosanilinsalzes (oder des als Fuchsin oder Magenta käuflichen Farbstoffs) mit Schwefelammonium. Es bildet sich eine gelbe harzartige Masse, welche gepulvert, mit Wasser gewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst wird. Die Lösung giebt mit concentrirter Salzsäure einen reichlichen krystallinischen, braunen oder gelben Niederschlag, welcher durch mehrmaliges Lösen in verdünnter und Fällen mit concentrirter Säure zu reinigen ist. Er krystallisirt aus siedender verdünnter Salzsäure in sehr kleinen rectangulären Tafeln, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser oder durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether ganz rein erhalten werden. Ammoniak scheidet aus der Lösung dieses Salzes das Leukanilin, $C_{40}H_{21}N_3$, als weißes, an der Luft schwach rosenroth werdendes Pulver ab. Es ist kaum löslich in kaltem, schwerlöslich in kochendem Wasser, daraus in kleinen Krystallen anschießend, wenig löslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol. Am besten krystallisirt es

Rosanilin und Leukanilin.

Rosanilin und Leukanilin. aus einer Lösung des salzs. Salzes. Beim Erwärmen wird das Leukanilin roth, bei 100° schmilzt es zu einem dunkelrothen, durchsichtigen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer helleren Masse erstarrt. Das salzs. Salz, $C_{40}H_{21}N_3$, $3HCl + 2HO$, verliert erst bei längerem Erhitzen auf 100° im Wasserstoffstrom den Wassergehalt; kocht man es mit überschüssiger Base, so scheidet sich letztere (und kein Salz mit 1 Aeq. Säure) beim Erkalten in prachtvollen Krystallen aus. Das in sternförmig gruppirten Prismen krystallisirende Platinsalz, $C_{40}H_{21}N_3, 3HCl, 3PtCl_2 + 2HO$, ist schwer löslich in kaltem, zersetzbar durch siedendes Wasser und verliert den Wassergehalt nur schwierig über 100°. Das salpeters. Salz, $C_{40}H_{21}N_3$, $3HNO_6 + 2HO$, bildet weiſse, in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether und nur schwierig in Salpetersäure lösliche Nadeln, welche sich bei 100° zersetzen. Die Leukanilinsalze sind, namentlich das schwefels. Salz, gut krystallisirbar; sie sind alle leicht löslich in Wasser und werden aus dieser Lösung durch Säuren gefällt. Die Base liefert mit Schwefelkohlenstoff, Chlorbenzoyl und mehreren anderen Körpern neue, noch nicht untersuchte Verbindungen. Sie steht zu dem Rosanilin in demselben Verhältniſs wie der weiſse Indigo zum blauen; sie wird durch Oxydationsmittel (Baryumsuperoxyd, Eisenchlorid und namentlich chroms. Kali) mit Leichtigkeit in Rosanilin verwandelt. Ein Ueberschuſs des Oxydationsmittels erzeugt indessen aus dem Rosanilin ein braunes, amorphes Pulver. Hofmann erwähnt noch, daſs Rosanilin und Leukanilin die Prototypen zweier Reihen von homologen Farbstoffen seien, sofern das Toluidin ganz ähnliche Basen bilde. Beide werden durch salpetrige Säure in salpeters. Lösung unter Bildung neuer Basen zersetzt, deren Platinsalze in siedendem Wasser oder auch mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur verpuffen. Unter den Destillationsproducten des Rosanilins findet sich endlich neben Anilin eine sehr schöne krystallisirbare Base.

A. W. Hofmann (1) hat auch den im Handel den Namen Cyanin führenden, zuerst von Williams (2) durch Einwirkung von Jodamyl auf Chinolin u. s. w. erhaltenen Farbstoff näher untersucht. Derselbe ist verwandt mit dem Methyl- und Aethylirisin Babo's (3) und wird jetzt von Monier in gröfserem Mafsstabe aus den durch Destillation von Cinchonin gebildeten Basen dargestellt, wiewohl seine Zukunft in der Industrie in Folge seiner Unbeständigkeit zweifelhaft ist. Der Farbstoff bildet deutlich ausgebildete Prismen, deren Flächen einen metallisch-grünen Glanz besitzen. Die Krystalle sind fast unlöslich in Aether, schwerlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Alkohol mit prachtvoll blauer, an der Oberfläche kupferglänzender Farbe. Säuren zerstören diese Farbe; Ammoniak und fixe Alkalien erzeugen einen dunkelblauen Niederschlag, über dem eine farblose Flüssigkeit steht. Die krystallisirte Verbindung besteht fast ganz aus einem nach der Formel $C_{60}H_{39}N_2J$ zusammengesetzten Jodür, welches nur wenig eines anderen homologen Jodürs, $C_{56}H_{35}N_2J$, beigemengt enthält. Beide lassen sich nur durch partielle Fällung des Chlorürs mit Platinchlorid trennen, sofern das Platinsalz der 60 Aeq. Kohlenstoff enthaltenden Base das weniger lösliche ist. Durch Behandlung mit Silberoxyd in alkoholischer Lösung bildet sich neben Jodsilber die freie Base; mit Chlor- oder Bromsilber entsteht das Chlorür oder Bromür derselben. Das Jodür $C_{60}H_{39}N_2J$ ist ein Derivat des aus Cinchonin entstehenden Lepidins, $C_{20}H_9N$; das Jodür $C_{56}H_{35}N_2J$ bildet sich aus dem Chinolin, $C_{18}H_9N$. Das Lepidin verwandelt sich bei der Erzeugung des Farbstoffs, nach der Gleichung $C_{20}H_9N + C_{10}H_{11}J = C_{30}H_{20}NJ$, zuerst in Amyllepidinjodür und 2 Mol. dieses letzteren verdichten sich dann unter dem Einflufs des Kali's nach

Cyanin.

(1) Compt. rend. LV, 849; Lond. R. Soc. Proc. XII, 410; Instit. 1862, 426; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 36; Rép. chim. pure V, 99; Chem. Centr. 1863, 558; Chem. News CLXXI, 85. — (2) Jahresber. f. 1859, 758; f. 1860, 361, 735; Chem. News VII, 109. — (3) Jahresber. f. 1857, 407.

Cyanin. der Gleichung $2C_{30}H_{20}NJ + KHO_2 = C_{60}H_{39}N_2J + KJ + H_2O_2$ zu dem neuen Jodür, dessen Base zu dem Paranilin in naher verwandtschaftlicher Beziehung steht. Die grünen Krystalle lösen sich leicht in siedender, verdünnter Jodwasserstoffsäure; die erkaltende farblose Lösung liefert schöne gelbe Nadeln, welche (mit der Formel $C_{60}H_{39}N_2J$, HJ) dem Amyllepidinjodür isomer sind, sich aber in den Eigenschaften davon unterscheiden. Sie lösen sich in kaltem Wasser ohne Zersetzung; siedendes Wasser oder Alkohol erzeugt dagegen sogleich (analog wie beim Rosanilin) die blaue einsäurige Verbindung, ebenso Erwärmen auf 100°. Entsprechende krystallisirte Verbindungen setzen sich aus der farblosen Lösung des grünen Jodürs in Chlor- oder Bromwasserstoffsäure ab. Behandelt man das grüne Jodür, in Alkohol oder wässeriger Salzsäure gelöst, mit Chlorsilber, so bildet sich eine blaue Lösung, aus welcher beim Verdampfen das Chlorür, $C_{60}H_{39}N_2Cl$, in grünen, metallglänzenden Prismen anschiefst. Aus der Lösung dieser letzteren in Salzsäure erhält man durch langsames Verdunsten im leeren Raum strohgelbe, sehr zerfliefsliche Nadeln (wahrscheinlich $C_{60}H_{39}N_2Cl$, HCl), aus welchen sich das schwerlösliche, aus viel Salzsäure enthaltendem Alkohol in rhomboïdalen Tafeln krystallisirende Platinsalz, $C_{60}H_{40}N_2Cl_2$, $2PtCl_2$, bildet. In der Wärme schmilzt das grüne Jodür leicht zu einer blauen Flüssigkeit mit kupferroth spiegelnder Fläche, in höherer Temperatur zerfällt es in ein Gemenge von Lepidin und Jodamyl (deren Vereinigung durch Auffangen in Salzsäure verhindert werden kann) und in reines Amylen, entsprechend der Gleichung: $C_{60}H_{39}N_2J = 2C_{20}H_9N + C_{10}H_{11}J + C_{10}H_{10}$. Destillirt man das vom Jodamyl getrennte salzs. Salz mit Kali, so geht zum Beweis, dafs die grünen Krystalle eine kleine Menge des homologen Chinolinderivats enthalten, mit dem Wasserdampf zuerst etwas Chinolin über; die zuletzt übergehende Base besteht aus reinem Lepidin. Die alkoholische Lösung des grünen Jodürs liefert durch Behandlung mit

Silberoxyd die freie Base als undeutlich krystallinische, dunkelblaue Masse, welche sich in Wasser, noch leichter in Alkohol, aber nicht in wasserfreiem Aether löst. Durch Destillation entsteht daraus eine ölartige, von dem Lepidin verschiedene, noch nicht näher untersuchte Base. Cyanin.

K. Kraut (1) stellte einige Versuche mit einem Product an, welches bei der fabrikmäfsigen Gewinnung von Anilin nach dem Verfahren von Béchamp gegen Ende der Destillation überging. Es war eine butterartige, bei etwa 275° siedende Masse, aus welcher durch Umkrystallisiren aus Salzsäure und dann aus Wasser zwei verschiedene Substanzen erhalten wurden. Die eine in heifsem Wasser leicht lösliche krystallisirte in Nadeln, welche bei etwa 140° schmolzen und dann ohne Schmelzung sublimirten. Die Analyse ergab keine übereinstimmenden Resultate : 69,7 bis 72,4 pC. Kohlenstoff, 7,4 bis 7,8 pC. Wasserstoff und 4,5 pC. Stickstoff. Die andere Substanz schmolz in kochendem Wasser und krystallisirte daraus bei mehrstündigem Stehen in derben zusammenhängenden Körnern, deren Schmelzpunkt bei 104 bis 105° lag. Die Analyse ergab 68,8 bis 71,3 pC. Kohlenstoff, 6,8 pC. Wasserstoff und 4,5 pC. Stickstoff. Beide Körper verbanden sich nicht mit Säuren, entwickelten aber beim Glühen mit Natronkalk Anilin. Benzidin war in der Mutterlauge nicht nachzuweisen.

A. Jacquelain (2) ist der Ansicht, dafs bei der Einwirkung von Salpetersäure, Arsensäure, Schwefelsäure, Chlorkohlenstoff, Zinnchlorid und salpeters. Quecksilber auf Anilin aufser Anilinsalzen drei Körper, nämlich Anilinroth, eine violette und eine harzartige Substanz von der Farbe des Mangansuperoxydhydrats gebildet würden.

(1) Arch. Pharm. [2] CXI, 97; J. pr. Chem. LXXXVII, 350; Chem. Centr. 1863, 13; Dingl. pol. J. CLXVII, 305. — (2) Compt. rend. LIV, 612.

Cumylendiamin. Dinitrocumol, $C_{18}H_{10}(NO_4)_2$, wie es durch Einwirkung eines Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cumol erhalten wird, verwandelt sich nach A. W. Hofmann (1) durch Destillation mit Essigsäure und Eisen in *Cumylendiamin*, $C_{18}H_{14}N_2 = \left.\begin{matrix}C_{18}H_{10}'' \\ H_4\end{matrix}\right\}N_2$, eine bei 47° schmelzende, prachtvoll krystallisirende Base.

Pikramin. Eine heifs gesättigte wässerige Lösung von Pikrinsäure erhitzt sich nach E. Lautemann (2) mit Jodphosphor (am besten auf 100 Th. Jod etwa 20 Th. Phosphor enthaltend) von selbst zum Sieden. Die Flüssigkeit wird dabei zuerst fast schwarzbraun, zuletzt wieder heller, wenn aller Jodphosphor zersetzt ist und die Entwickelung von Phosphorwasserstoff beginnt. Destillirt man nun in einer Atmosphäre von Kohlensäure, um die überschüssige Jodwasserstoffsäure zu entfernen, so erstarrt die rückbleibende Flüssigkeit bei hinreichender Concentration zu einer Masse langer, gelblicher Krystallnadeln, welche durch Waschen mit ätherhaltigem Alkohol, Lösen in absolutem Alkohol und Verdampfen der Lösung im leeren Raum über Schwefelsäure fast farblos werden. Die Krystalle haben die Formel $C_{12}H_{12}N_3J_3 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_3''' \\ H_9\end{matrix}\right\}N_3J_3$ und sind demnach das Trijodid eines, *Pikrammonium* genannten Triammoniums. Ihre Bildung ergiebt sich aus der Gleichung: $C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + 23\,HJ = C_{12}H_{12}N_3J_3 + 14\,HO + 20\,J$. Da die Reduction durch Jodwasserstoff bewirkt wird, so genügen theoretisch schon 4 Aeq. Jod (als Jodphosphor) zur Umwandlung von 1 Aeq. Pikrinsäure in die vorstehende Verbindung. Dieselbe ist zerfliefslich, färbt sich am Licht braun und wird harzartig; sie krystallisirt nicht aus Wasser, aber aus wässeriger Jodwasserstoffsäure; die alkoholische Lösung

(1) In der S. 343 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 1; vorläufige Anzeige Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 520.

wird durch Aether harzartig gefällt. Platinchlorid wird von der wässerigen Lösung reducirt, Eisenchlorid erzeugt bei grofser Concentration einen aus stahlblauen Nadeln bestehenden Niederschlag, in verdünnter Lösung nur eine intensiv blaue Färbung, welche beim Stehen violett wird und dann verschwindet, indem sich ein flockiger Niederschlag ausscheidet. Salpeters. Silber fällt Jodsilber und metallisches Silber, während die überstehende Flüssigkeit blau wird. Mit verdünnter Salpetersäure verdampft entstehen aus dem Jodid unter schwacher Gasentwickelung braune, in Wasser mit blauer Farbe lösliche Krystalle. Die freie Base läfst sich in Folge ihrer leichten Oxydirbarkeit nicht isoliren. Mit Kalilauge entwickelt das Jodid Ammoniak unter Ausscheidung brauner Flocken; mit wenig Ammoniak wird die verdünnte Lösung blau, die concentrirte vorübergehend dunkelgrün. *Schwefels. Pikrammonjoddioxyd*, $C_{12}H_3, H_9N_3, JO_2, S_2O_6 + 4HO$, bildet sich in hell bernsteingelben, octaëdrischen Krystallen beim Verdunsten der wässerigen Lösung des Jodids mit verdünnter Schwefelsäure. Das Salz ist leichtlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether und nur schwierig aus Wasser umzukrystallisiren. Vermischt man die Lösung des Jodids in absolutem Alkohol mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt *saures schwefels. Pikrammonoxyd*, $C_{12}H_3, H_9N_3, O_3, HO, 2S_2O_6$, in grauweifsen Flocken nieder, welche aus Wasser unter theilweiser Zersetzung krystallisiren. Durch Chlorbaryum läfst sich aus der Lösung dieser Salze nicht der ganze Säuregehalt ausfällen. *Saures phosphors. Pikrammonjoddioxyd*, $C_{12}H_3, H_9N_3, JO_2, HO, PO_5 + 4HO$, scheidet sich beim Vermischen des Jodids mit wässeriger gewöhnlicher Phosphorsäure krystallinisch aus; es ist leicht löslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Aether. In alkoholischer Lösung wird durch Phosphorsäure ein jodfreies, in Wasser nicht lösliches Salz gefällt, aus dessen salzs. Lösung atlasglänzende Nadeln anschiefsen.

Pikramin.

Benzoylnaphtylamid.

Erwärmt man, nach A. H. Church (1), Naphtylamin mit 1 Aeq. Chlorbenzoyl, so bildet sich unter Entwickelung von Salzsäure Benzoylnaphtylamid, $C_{14}H_5O_2, C_{20}H_7, H, N$, welches aus absolutem Alkohol in abgeplatteten, farblosen Nadeln krystallisirt. In dieser Verbindung kann durch Behandlung mit salpeters. Silberoxyd-Ammoniak oder mit überschüssigem Quecksilberoxyd oder mit Chlorbenzoyl das noch vorhandene Wasserstoffatom durch Silber oder Quecksilber oder ein weiteres Atom Benzoyl ersetzt werden. Mit Chlorcumyl, Chlorsuccinyl und Chlorsulfophenyl bildet das Naphtylamin verwandte Producte.

Diamine und Diamide. Dicyandiamid.

J. Haag (2) hat eine Beobachtung von Strecker weiter verfolgt, nach welcher eine wässerige, mit wenig Ammoniak versetzte Lösung von Cyanamid in gelinder Wärme nach kurzer Zeit sich in eine Krystallmasse verwandelt, welche in Wasser weniger leicht löslich ist, als das Cyanamid. Diese Krystalle sind, mit der Formel $C_4H_4N_4$, mit dem Cyanamid polymer, sie sind *Dicyandiamid.* Sie entstehen auch, wenn die concentrirte Lösung des Cyanamids mit einigen Tropfen Anilin versetzt wird. Aus siedendem Wasser krystallisirt das Dicyandiamid in farblosen Blättchen, beim Verdunsten in durchsichtigen dünnen rhombischen Tafeln. Es ist neutral, leicht in Alkohol, wenig in Aether löslich und schmilzt bei etwa 205°, bei stärkerem Erhitzen entweicht zuerst Ammoniak, dann Cyan, man erhält ein krystallinisches Sublimat und im Rückstand eine mellonartige Masse. Eine mit salpeters. Silber versetzte wässerige Lösung des Dicyandiamids scheidet lange farblose seideglänzende Krystallnadeln von *salpeters. Silberoxyd-Dicyandiamid*, $C_4H_4N_4 + AgNO_6$ ab, welche nur wenig in kaltem Wasser und in Salpetersäure,

(1) Chem. News V, 324; Chem. Centr. 1862, 553. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 22; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 392; Chem. Centr. 1862, 484; Ann. chim. phys. [3] LXV, 356; Rép. chim. pure IV, 315.

leicht in kochendem Wasser löslich sind. Vermischt man die Lösung dieser Silberverbindung mit wenig Ammoniak, so entsteht ein weifser krystallinischer, in viel Ammoniak löslicher Niederschlag von der Formel $C_4H_3AgN_4$. Verdampft man eine Lösung des Dicyandiamids in verdünnten Säuren, so bleibt ein Salz einer von Haag *Dicyandiamidin* genannten Base. Das salpeters. Salz, $C_4H_6N_4O_2$, HNO_6, krystallisirt in warzenförmigen, harten, in Wasser leicht löslichen Krystallen von neutraler Reaction. Das Dicyandiamid verhält sich demnach analog wie Cyanamid, welches durch Einwirkung von Salpetersäure unter Aufnahme von H_2O_2 in Harnstoff übergeht. Das *salzs. Dicyandiamidin*, $C_4H_6N_4O_2$, HCl + HO, bildet neutrale, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Blättchen, welche bei 110° 6,1 pC. Wasser verlieren. Trockenes salzs. Gas verbindet sich nicht mit Dicyandiamid. Das *Platinsalz*, $C_4H_6N_4O_2$, HCl, $PtCl_2$, ist ein krystallinischer, aus heifsem Wasser in büschelförmigen, klinometrischen Krystallen anschiefsender Niederschlag. Das schwefels. Salz, $C_4H_6N_4O_2$, SHO_4 + 2HO, krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche bei 110° wasserfrei werden. Vermischt man eine Lösung von Dicyandiamid mit Oxalsäure, so tritt schon in der Kälte, reichlicher beim Erwärmen eine Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd ein, wahrscheinlich sofern das Dicyandiamid das zu seiner Umwandlung in die Base nöthige Wasser der Oxalsäure entzieht. Aus der verdampften Lösung krystallisirt dann das *oxals. Salz*, $2C_4H_6N_4O_2$, $C_4H_2O_8$, in harten Körnern oder in deutlich ausgebildeten Krystallblättchen. Das durch Zerlegung des schwefels. Salzes mit kohlens. Baryt erhaltene *Dicyandiamidin*, $C_4H_6N_4O_2$, 2HO, bildet eine stark alkalische, in der Wärme Ammoniak entwickelnde dickflüssige Masse, aus welcher durch absoluten Alkohol perlmutterglänzende, harte Krystalle des Hydrats der Base abgeschieden werden. Dieses Hydrat ist eine dem Harnstoff polymere Ammoniumbase. Vermischt man salzs.

Dicyandiamid.

Dicyandiamid. oder oxals. Dicyandiamidin mit einigen Tropfen einer Kupferlösung und dann mit Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit beim Sieden violett und die von abgeschiedenem Kupferoxyd abfiltrirte Flüssigkeit setzt einen rosenrothen pulverigen Niederschlag von der Formel $C_4H_5CuN_4O_2$ ab. Haag erinnert daran, dafs die von Wiedemann (1) unter denselben Umständen mittelst Biuret erhaltene rothe Verbindung mit der Bildung von Dicyandiamidin zusammenhängen könne und dafs die von Cahours und Cloëz (2) durch Erhitzen von Aethylcyanamid neben Diäthylcyanamid erhaltene basische Verbindung von der Formel $C_8H_8N_4$ vielleicht Aethyldicyandiamid sei, welches erst unter Wasseraufnahme in eine Base sich verwandele.

F. Beilstein und A. Geuther (3) machen darauf aufmerksam, dafs das Dicyandiamid Haag's identisch ist mit dem von ihnen als *Param* beschriebenen Körper (4). Sie finden bei einer erneuten Bestimmung des Schmelzpunkts, dafs derselbe höher liege als 190°, dem von Haag beobachteten (205°) also so nahe liege, dafs daraus keine Verschiedenheit beider Körper abgeleitet werden könne.

Harnsäure. G. Schilling (5) hat gefunden, dafs die Harnsäure mit Lithion nur ein saures Salz von der Formel $C_{10}H_3LiN_4O_6$ (bei 100°) bildet. Man erhält es beim Kochen von kohlens. Lithion mit überschüssiger Harnsäure und Verdampfen des heifsen Filtrats in warzenförmigen Körnern. 1 Th. des Salzes löst sich bei 100° in 38,9 Th., bei 39° in 115,8 Th. und bei 20° in 367,8 Th. Wasser. Die wässerige Lösung ist geschmacklos, neutral und wird durch Kohlensäure unter Ausscheidung reiner Harnsäure zerlegt, die heifs gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten gallertartig.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 855. — (2) Jahresber. f. 1854, 474. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 241; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 552. — (4) Jahresber. f. 1858, 120. — (5) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 241; Chem. Centr. 1862, 817; Rép. chim. pure IV, 368.

Alloxan.

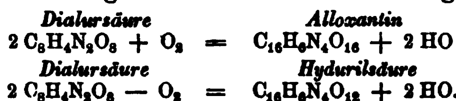
A. Strecker (1) hat im Anschluſs an seine früheren Angaben (2) über das Verhalten des Alloxans zu Ammoniak oder Alkalien bei Gegenwart von Blausäure einige weitere Beobachtungen über die oxydirende Wirkung des Alloxans mitgetheilt. Eine Lösung von Alloxan färbt sich mit Alanin purpurroth; bei gelindem Erwärmen entwickeln sich Kohlensäure und Aldehyd und aus der erkaltenden Flüssigkeit setzt sich Murexid ab. Aehnlich verhält sich Leucin, nur daſs in diesem Falle Valeraldehyd sich bildet. Indem das Alloxan durch Aufnahme von Wasserstoff in Alloxantin übergeht (welches mit dem Ammoniak Murexid bildet), erfolgt die Oxydation des Alanins und Leucins zu Aldehyd, Kohlensäure und Ammoniak, während bei Abwesenheit von Alanin oder Leucin die Oxydation eines anderen Theils des Alloxans zu Parabansäure und Kohlensäure stattfindet. Auch mit Glycocoll färbt sich eine Alloxanlösung purpurroth, beim Erwärmen entweicht Kohlensäure, aber der Aldehyd der Ameisensäure ist dabei nicht nachzuweisen.

Parabansäure.

Schabus (3) bemerkt, daſs die früher (4) von Ihm gemessenen Krystalle der Parabansäure mit den später von vom Rath (5) gemessenen identisch würden, wenn man ihnen eine Stellung gäbe, in welcher das früher angenommene $0P = -P\infty$ (vom Rath's) und das frühere $+P\infty = \infty P\infty$ (vom Rath's) wird. Unter dieser Voraussetzung stimmen die entsprechenden Kantenwinkel so nahe als möglich überein. Aus Schabus' Messungen folgt dann das Verhältniſs der Orthodiagonale zur Klinodiagonale zur Hauptaxe = 1,6224 : 2,1093 : 1 (= 1 : 1,3001 : 0,6163) und der schiefe Axenwinkel = 87°7,5'.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 363; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 531; Chem. Centr. 1862, 830; J. pr. Chem. LXXXVIII, 448; Rép. chim. pure V, 155. — (2) Jahresber. f. 1859, 369. — (3) Pogg. Ann. CXVI, 416. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1854, 470. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1860, 326.

Hydurilsäure. Die im Jahresber. f. 1861, 466 erwähnte Bildung der Hydurilsäure aus Dialursäure beim Erhitzen der letzteren in Glycerin erklärt A. Bayer (1) durch die Gleichungen: $4\,C_8H_4N_2O_8 = 2\,C_{16}H_6N_4O_{12} + 2\,H_2O_2 + O_4$ und $C_8H_4N_2O_8 + 2\,H_2O_2 + O_4 = 2\,NH_3 + 3\,C_2O_4 + C_2H_2O_4$. Zur Bildung der Hydurilsäure zersetzen sich nur 4 Mol. Dialursäure; das fünfte Mol. zerfällt mit dem auftretenden Wasser und Sauerstoff in Kohlensäure, Ameisensäure und Ammoniak, welches letztere saures hydurils. Ammoniak, $C_{16}H_5(NH_4)N_4O_{12}$, erzeugt. Dieses löst sich in Ammoniak zu neutralem Salz, $C_{16}H_4(NH_4)_2N_4O_{12} + 2\,HO$ (oder 4 HO). Salzsäure scheidet aus diesem die freie Hydurilsäure, $C_{16}H_6N_4O_{12} + 2\,HO$ (oder 4 HO), amorph ab; sie verwandelt sich in Berührung mit Salzsäure in Krystalle. Das Barytsalz, $C_{16}H_4Ba_2N_4O_{12} + 2\,HO$, ist ein amorpher, krystallinisch werdender Niederschlag. Die Zusammensetzung der Hydurilsäure unterscheidet sich von der des Alloxantins nur durch 4 At. Sauerstoff, welche letzteres mehr enthält und die Verschiedenheit der Bildung beider aus Dialursäure ergiebt sich aus den Gleichungen:



$$\underset{\textit{Dialursäure}}{2\,C_8H_4N_2O_8} + O_2 = \underset{\textit{Alloxantin}}{C_{16}H_6N_4O_{16}} + 2\,HO$$

$$\underset{\textit{Dialursäure}}{2\,C_8H_4N_2O_8} - O_2 = \underset{\textit{Hydurilsäure}}{C_{16}H_6N_4O_{12}} + 2\,HO.$$

Bayer hält es für wahrscheinlich (sofern die Hydurilsäure, wie das Alloxantin, als eine Verbindung eines Alloxans mit einer Dialursäure, $C_{16}H_6N_4O_{12} = C_8H_2N_2O_6 + C_8H_4N_2O_6$, betrachtet werden kann), daſs das Xanthin, $C_{10}H_4N_4O_4$, zur Hydurilsäure und dem Hydantoïn in derselben Beziehung stehe, wie die Harnsäure zur Alloxan- und Parabangruppe.

Harnstoff. Erhitzt man, nach der Angabe von Fleury (2), Harnstoff mit wasserfreiem Alkohol und einem geringen Ueber-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 289. — (2) Compt. rend. LIV, 519; Instit. 1862, 83; Rép. chim. pure IV, 155; J. pharm [3] XLI, 459; Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 144; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 342; J. pr. Chem. LXXXVI, 506; Chem. Centr. 1862, 848.

schufs von Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzener Röhre 36 Stunden lang auf 100°, so bildet sich Kohlensäure und Schwefelcyanammonium, entsprechend der Gleichung: $C_2N_2H_4O_2 + CS_2 = C_2N_2H_4S_2 + CO_2$. Gröfsere Schwierigkeit bietet die umgekehrte Umwandlung. Beim Erhitzen von Schwefelcyanammonium, Quecksilberoxyd und Alkohol auf 100° entsteht ein Doppelsalz von Schwefelcyan-Ammonium-Quecksilber; mit Silberoxyd bildet sich Schwefelcyansilber, Schwefelsilber und schwefels. Silber, neben einem Körper, der wie der Harnstoff mit rauchender Salpetersäure unter lebhafter Gasentwickelung sich zersetzt.

Zusammengesetzte Harnstoffe.

A. Butlerow (1) sucht die Thatsache, dafs Cyansäure oder Cyansäureäther mit tertiären Aminen keine Harnstoffe mehr erzeugen, dadurch zu erklären, dafs Er annimmt, in einem primären oder secundären Amin sei, wie im Ammoniak, der an den Stickstoff gebundene Wasserstoff der Angriffspunkt für die Affinität des Stickstoffs oder Sauerstoffs. In einem tertiären Amin, welches keinen an Stickstoff gebundenen Wasserstoff enthält und in welchem die Affinitätseinheiten des Wasserstoffs auf den Kohlenstoff der Radicale übergegangen sind, ist für das Stickstoff- oder Sauerstoffatom die Ursache, den Kohlenstoff zu verlassen, erloschen, da ihm statt des Wasserstoffs wieder Kohlenstoff geboten wird.

A. Wurtz (2) hat die Einzelnheiten der Analysen der schon im Jahresber. f. 1851, 384 kurz beschriebenen zusammengesetzten Harnstoffe mitgetheilt. Wir ergänzen hier nur die früheren Angaben. Der *Dimethylharnstoff* aus Methylamin und cyans. Methyl hat den Schmelzpunkt 102°,5 und den Siedepunkt 268 bis 270°; der (identische) aus Wasser und cyans. Methyl schmilzt bei 99°,5 und siedet zwischen 273 und 288°. *Aethylharnstoff* schmilzt bei 92° und zerfällt bei der trockenen Destillation in Ammoniak,

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 482. — (2) Rép. chim. pure IV, 199; Chem. Centr. 1862, 842.

Zusammengesetzte Harnstoffe. wenig Aethylamin und in ein Gemenge von Aethern der Cyanursäure, darunter der schon von Limpricht und Habich (1) beschriebene, in Rhomboëdern krystallisirbare und in Wasser lösliche saure Aether $C_6(C_4H_5)_2HN_3O_6$. *Diäthylharnstoff* schmilzt bei 112°,5, siedet bei 263° und krystallisirt in farblosen Prismen oder aus Alkohol in seideglänzenden biegsamen Nadeln. Er liefert mit Kali (oder durch salpetrige Säure zersetzt) neben Kohlensäure Aethylamin (kein Gemenge von Ammoniak und Diäthylamin). *Methyläthylharnstoff* schmilzt bei 52 bis 53° und siedet bei 266 bis 268°. Seine Analyse gab ungenaue Resultate. *Phenyläthylharnstoff* krystallisirt aus verdünntem Weingeist in kleinen, an der Luft unveränderlichen Nadeln, welche bei 99° schmelzen. *Triäthylharnstoff*, $C_2(C_4H_5)_3HN_2O_2$, wird durch Einwirkung von Diäthylamin auf cyans. Aethyl erhalten, siedet bei 235°, bildet weiche Krystalle und zerfällt mit Kali in ein Gemenge von Aethyl- und Diäthylamin. Wurtz berichtigt noch, wie diefs auch von Hofmann (S. 335) geschehen ist, seine frühere Angabe über die Existenz eines Nicotinharnstoffs. Triäthylamin wirkt auf cyans. Aethyl nicht ein. Die mit Coniin entstehende Verbindung ist noch nicht näher untersucht.

Biuret. C. Finckh (2) hat das Biuret Wiedemann's (3) näher untersucht. Es wurde nach dem von Letzterem angegebenen Verfahren dargestellt. Die mit schwefels. (?) Silber vermischte wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Ammoniak einen in mehr Ammoniak löslichen, durch Salpetersäure wieder erscheinenden Niederschlag von der Formel des cyanurs. Silbers, AgO, $C_6N_3HAg_2O_6$; das silberfreie Filtrat setzt beim Verdampfen Harnstoff und salpeters. Harnstoff in Krystallen ab. Bei 120° getrocknetes Biuret absorbirt bei 100° langsam salzs. Gas unter Bildung

(1) Jahresber. f. 1858, 237. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 331; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 188; Ann. chim. phys. [3] LXVII, 493; Rép. chim. pure V, 376. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 855.

der durch Wasser zersetzbaren Verbindung 2 $C_4H_5N_3O_4$ + HCl; bei 160 bis 170° entweicht im Salzsäurestrom Wasser und Kohlensäure und es bleibt eine gelblichweiſse blasige Masse, welche in kaltem Wasser nur theilweise, in heiſsem vollständig löslich ist. Der in kaltem Wasser leicht lösliche Antheil enthält neben Salmiak in absolutem Alkohol lösliches salzs. Guanidin, dessen in gelbrothen langen Prismen krystallisirendes Platinsalz von beigemengtem Platinsalmiak mechanisch zu trennen ist. Behandelt man die wässerige Lösung dieses Platinsalzes mit Schwefelwasserstoff, dann mit frisch gefälltem Silberoxyd, so liefert das stark alkalische Filtrat beim langsamen Verdunsten säulenförmige Krystalle von kohlens. Guanidin, $C_4H_5N_3$, HO, CO_2. — Der in kaltem Wasser schwer lösliche Theil des auf 160° erhitzten salzs. Biurets besteht aus Cyanursäure und aus dem einfach-cyanurs. Harnstoff, $C_8H_7N_5O_8$, von Kodweiſs, welcher zwar dem Biuret ähnlich krystallisirt, sich aber mit Kupfervitriol und Kali nicht roth, sondern violettblau färbt und dann bei längerem Kochen einen braunen Niederschlag giebt. Das Biuret zerfällt demnach mit trockener Salzsäure nach den Gleichungen : 2 $C_4H_5N_3O_4 = NH_3 + C_8H_7N_5O_8$ und $C_4H_5N_3O_4 = C_2H_5N_3 + C_2O_4$. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure zersetzt sich das Biuret unter Bildung von Salmiak, dem wenig Harnstoff und salzs. Guanidin beigemengt sind. Mit Salpetersäure entsteht Cyanursäure, salpeters. Harnstoff und als Endproduct salpeters. Ammoniak. Beim Kochen mit Barytwasser bildet sich nach der Gleichung $C_4H_5N_3O_4 + H_2O_2 = C_2N_2H_4O_2 + NH_3 + C_2O_4$, Harnstoff, Ammoniak und Kohlensäure. Leitet man den Dampf von Cyansäure in geschmolzenen Harnstoff bis zur Bildung einer festen Masse, so bildet sich neben einfach-cyanurs. Harnstoff auch etwas Biuret. Finckh betrachtet demgemäſs das Biuret als eine dem cyans. Harnstoff isomere Verbindung, welche zu letzterem in derselben Beziehung stehe, wie der Harnstoff zu dem cyans. Ammoniak. Biuret.

Geschwefelte Harnstoffe.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Jeanjean (1) entsteht bei der Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf Schwefelcyanäthyl eine kleine Menge eines nach der Formel $C_8H_8N_2S_2$ zusammengesetzten Körpers, welcher danach geschwefelter Aethylharnstoff wäre. Mit gewöhnlichem wässerigem Ammoniak bilden sich aus Schwefelcyanäthyl schwarze unkrystallisirbare Producte; mit verdünntem, jedoch überschüssigem Ammoniak entsteht Cyanammonium (ameisens. Ammoniak), Harnstoff und Zweifach-Schwefeläthyl. Schwefelcyanmethyl liefert die analogen Producte.

Coniin.

Th. Wertheim (2) hat, im Anschlufs an seine frühere Untersuchung (3), einen weiteren werthvollen Beitrag zur Kenntnifs des Coniins geliefert. Das nach dem (von ihm a. a. O. beschriebenen) Verfahren dargestellte Coniin ist nach mehrmaliger Rectification im Wasserstoffstrom bei 140^0 ganz farblos oder nur schwach gelblich, läfst sich in gut verschlossenen Gefäfsen ohne Veränderung aufbewahren und selbst bei Luftzutritt destilliren. Der Siedepunkt liegt (bei 733^{mm} B.) bei 163^0,5. Es wird beim Stehen über geschmolzenem Chlorcalcium völlig wasserfrei, ohne eine Spur davon zu lösen. Leitet man in reines, gut abgekühltes Coniin sorgfältig getrocknete salpetrige Säure, so färbt sich dasselbe unter lebhafter Absorption des Gases gelb, rothgelb, olivengrün, zuletzt smaragdgrün, indem die syrupartig werdende Flüssigkeit das Volum nahezu verdoppelt. Ein kleiner Theil der absorbirten salpetrigen Säure kann durch mehrstündiges Einleiten von trockener Kohlensäure, zuletzt bei 30 bis

(1) Compt. rend. LV, 330; Instit. 1862, 286; Rép. chim. pure IV, 399; Ann. Ch. Pharm. CXXV, 249; J. pr. Chem. LXXXVIII, 189; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 549; Chem. Centr. 1863, 208. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 157; Wien. Acad. Ber. XLV, 2. Abtheil., 512; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVI, 265; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 454; Chem. Centr. 1863, 229; Rép. chim. pure V, 45. — (3) Jahresber. f. 1856, 541.

40⁰, wieder verdrängt werden, wobei die Flüssigkeit rückwärts wieder dunkelweingelb wird, ohne beträchtlich an Gewicht oder Volum abzunehmen. 1 Mol. Coniin hält in dieser Weise genau 1 Mol. salpetriger Säure (N_2O_6) zurück. In Berührung mit Wasser zerfällt die so erzeugte Verbindung, indem sich fast dasselbe Volum eines hellgelben, auf dem Wasser schwimmenden Oels abscheidet, während das Wasser freie Salpetersäure aufnimmt. Der successiv mit Wasser, kohlens. Natron, sehr verdünnter Salzsäure, dann nochmals mit Wasser gewaschene, über Chlorcalcium getrocknete, ölartige, weingelbe Körper ist in Wasser fast ganz unlöslich, leicht löslich in Weingeist und Aether, indifferent gegen Pflanzenfarben, von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure und wird (selbst nach dem Erwärmen auf 100⁰) durch Wasser wieder unverändert ausgeschieden. In Ammoniak und den fixen Alkalien ist er unlöslich und wird davon auch beim Erhitzen auf 130⁰ und darüber nicht zersetzt. Für sich erhitzt wird er bei 140 bis 160⁰ dunkler, bei 200⁰ tritt Zersetzung ein unter lebhaftem Aufschäumen und Entwickelung alkalischer, penetrant nach Coniin riechender Dämpfe. In seiner äufserst giftigen Wirkung ist dieser indifferente, ölartige Körper von dem Coniin nur darin verschieden, dafs, während letzteres in der Gabe von 1 Milligrm. den Tod eines kleinen Vogels binnen 9 Minuten bewirkte, mit ersterem die Intoxicationserscheinungen und der Tod erst nach 6 bis 8 Stunden eintreten. Die Analyse entspricht der Formel $C_{16}H_{16}N_2O_2$, wonach der von Wertheim defshalb *Azoconydrin* genannte Körper mit der Formel $C_{16}\left.\begin{matrix}H_{16}\\N\end{matrix}\right\}NO_2$, als Conydrin, $C_{16}H_{17}NO_2$, betrachtet werden könnte, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Stickstoff vertreten ist. Nach Wertheim's Annahme entsteht beim Durchleiten von salpetriger Säure durch Coniin zuerst die Verbindung Coniin.

Coniin. $C_{16}H_{15}N$, N_2O_6; in Berührung mit Wasser zerfällt diese nach der Gleichung $C_{16}H_{15}N, N_2O_6 + H_2O_2 = C_{16}H_{16}N_2O_2 + NHO_6$ in Azoconydrin und in Salpetersäure. Die Bestimmung der Dampfdichte des Azoconydrins, ausgeführt nach einer Modification des Verfahrens von A. W. Hofmann mit nicht ganz reiner Substanz, ergab aber die Zahl 22,25; die Formel $C_{64}H_{64}N_8O_8$, bei einer Condensation auf 4 Vol., verlangt 21,5. Das Azoconydrin löst sich in wasserfreiem Aether in allen Verhältnissen auf; die mit salzs. Gas gesättigte Lösung erstarrt (wie auch die ebenso behandelte Lösung in absolutem Alkohol nach Zusatz von viel wasserfreiem Aether) zu einem Magma von weifsen, haarfeinen Krystallnadeln, welche zwar mit Kali den Geruch nach Coniin entwickeln, aber in ihrer Zusammensetzung (62,07 pC. Kohlenstoff und 11,3 pC. Wasserstoff) dem salzs. Aethylconiin näher stehen, als dem salzs. Coniin. In einer Atmosphäre von trockenem salzs. Gas gelinde erwärmt, zersetzt sich das Azoconydrin in einen hellgelben Krystallbrei von salzs. Coniin unter Entwickelung eines Gases, welches genau auf 2 Vol. Stickoxyd 1 Vol. Stickstoff enthält. Wertheim giebt für diese Zersetzung die Gleichung : $C_{64}H_{64}N_8O_8 + 4HCl = 4(C_{16}H_{15}N, HCl) + 2N + 2NO_2 + 2H_2O_2$. Erwärmt man 1 Th. Azoconydrin, gemengt mit 3 Th. wasserfreier Phosphorsäure und 8 Th. Glaspulver, in einer tubulirten Retorte mit Vorlage (welche beide zuerst mit Kohlensäure gefüllt, dann mit der Luftpumpe luftleer gemacht sind) im Oelbad auf 90°, so entwickelt sich unter rascher Einwirkung ein Gas, während in die gut abgekühlte Vorlage ein gelbliches, penetrant riechendes Oel abdestillirt, dessen Menge sich beim Erhitzen auf 140° noch vermehrt. Das entwickelte Gas ist reiner Stickstoff, der ölartige Körper (von welchem aus 39 Grm. Azoconydrin 12 Grm. erhalten wurden) zeigt bei der Destillation im Kohlensäurestrom einen Siedepunkt von 125 bis 129°. Durch fractionirte Destillation erhält man daraus den

gröfseren Theil als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 126° bei 738mm B., dem spec. Gew. 0,7607 bei 15° und der Formel $\dot{C}_{16}H_{14}$. Die Bestimmung der Dampfdichte nach einer von Wertheim genau beschriebenen Modification des Verfahrens von Hofmann (1) ergab die Zahlen 3,77 und 3,80 (berechnet 3,80) (2). Wertheim bezeichnet diesen, aus dem Azoconydrin nach der Gleichung $C_{16}H_{16}N_2O_2 + P_2O_{10} = C_{16}H_{14} + 2N + P_2O_{10}, H_2O_2$ entstehenden Kohlenwasserstoff als *Conylen*. Dasselbe ist vollkommen indifferent gegen Pflanzenfarben, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Weingeist, von penetrantem, an Cyanamyl und Leuchtgas erinnerndem Geruch. Wertheim betrachtet das Conylen als das zweiatomige Radical des Coniins, welchem letzteren demgemäfs die Formel $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{14}''\\H\end{matrix}\right\}N$ zukommt. Trockenes Brom wirkt mit äufserster Heftigkeit auf das Conylen ein. Läfst man durch eine hohe Wasserschicht getrenntes Brom (2,7 Vol.) und Conylen (7,3 Vol.) nur langsam mit einander in Berührung kommen, so bildet sich nach 12 Stunden eine dickflüssige, dunkelhyacinthrothe, senfartig riechende Bromverbindung, welche sich bei der Destillation zersetzt und auf 1 Aeq. Conylen mehr als 2 Aeq. Brom enthält. Vermischt man aber eine weingeistige Lösung von Conylen unter guter Abkühlung mit einer weingeistigen Lösung von Brom, bis die Mischung beim Schütteln schwach gelblich bleibt, so wird durch nachherigen Zusatz von Wasser *Conylenbromid*, $C_{16}H_{14}Br_2$, abgeschieden. Es wird mit wässerigem Kali und Wasser gewaschen, dann die Lösung in Aether mit Chlorcalcium entwässert und der Aether im Vacuum entfernt, wo ein blafsgelbes, widerlich senfartig riechendes Oel bleibt, dessen spec. Gew. bei 16°,25 = 1,5679 ist;

Coniin.

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. I, 10. — (2) Vgl. Ann. Ch. Pharm. CXXVII, 83.

Coniin. es löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether. Von gepulvertem Kalihydrat wird das Conylenbromid unter lebhafter Wärmeentwickelung zersetzt. Es bildet sich Bromkalium und es destillirt im Wasserstoffstrom bei 150 bis 170° ein penetrant nach Conylen riechendes Oel über, welches durch nochmalige Rectification bei 140 bis 150° völlig farblos und leichter als Wasser wird. Wertheim betrachtet dasselbe als *Conylenoxyd*, $C_{16}H_{14}O_2$; die Analyse ergab den Kohlenstoffgehalt annähernd richtig, den Wasserstoff nahezu um 1 pC. zu niedrig. Im trockenen Zustande absorbirt Conylen, welches denselben Geruch wie das muthmafsliche Conylenoxyd besitzt, kein Sauerstoffgas, bei Gegenwart von Wasser findet aber langsame Sauerstoffaufnahme statt. Wertheim theilt noch mit, dafs käufliches Coniin, vielleicht in Folge eines Gehalts an Methylconiin, zur Darstellung von Azoconydrin sich nicht brauchbar erwies, sofern in einem gewissen Stadium der Absorption der salpetrigen Säure eine stürmische Zersetzung eintrat.

V. Schwarzenbach (1) vermuthet auf Grund einer Bestimmung des Quecksilbers und Chlors, dafs der in einer Sublimatlösung durch Coniin entstehende weifse Niederschlag eine Zusammensetzung habe, welche der des weifsen Präcipitats analog sei. Mit Aldehyd vermischt bildet das Coniin unter Wärmentwickelung eine syrupartige, gelbe, nicht krystallisirbare, in Alkohol und Aether, aber nur zum Theil in Wasser lösliche Verbindung.

Chinin. Nach Versuchen von E. Millon und A. Commaille (2) zeigt das im Handel vorkommende schwefels. Chinin einen (in mehreren Proben zwischen 5,1 bis 13,3 pC.) schwankenden Wassergehalt. Bei 120° getrocknet ist das Salz, wie auch Jobst und Hesse (3) und noch früher

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 29, 32. — (2) Rép. chim. appliquée IV, 356; J. pharm. [3] XLII, 377. — (3) Jahresber. f. 1861, 534.

Chinin.

Strecker (1) fanden, wasserfrei. (Das wasserfreie Salz hat indessen die Formel $2 C_{40}H_{24}N_2O_4, S_2H_2O_8$ und nicht $SO_3, 2(C_{40}H_{24}N_2O_4, HO)$, wie Millon und Comaille angeben.) Es wird selbst bei 155⁰ noch nicht zersetzt. Das wasserhaltige Salz hält über concentrirter Schwefelsäure unter 17⁰ 4,6 bis 4,8 pC., bei 30⁰ aber nur 0,93 pC. Wasser zurück. Uebor Schwefelsäure mit 5 Aeq. Wasser behält es nahezu 6 pC. Wasser und über Schwefelsäure mit 18 Aeq. Wasser erleidet es bei 15⁰ keinen Gewichtsverlust. An sehr feuchter Luft nimmt das wasserfreie Salz bei 15 bis 18⁰ in 5 bis 8 Tagen 28,7, 33 und selbst 39 pC. Wasser auf.

L. Smith (2) stellt unterphosphorigs. Chinin dar durch Zersetzung einer freie unterphosphorige Säure haltenden Lösung von schwefels. Chinin mittelst unterphosphorigs. Baryt und Verdampfen des Filtrats. Das Salz habe die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4, PO, HO + 2 HO$, schmecke rein bitter und löse sich bei 15⁰,5 in 60 Th. Wasser. Es wird als Arzneimittel empfohlen.

Aus einer heifsen alkoholischen Lösung von 5 Th. Chinin und 1 Th. Anisöl krystallisirt nach O. Hesse (3) eine Verbindung beider von der Formel $2 C_{40}H_{24}N_2O_4, C_{20}H_{12}O_2 + 4 HO$. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle ist dieselbe farblos. Die trocken kaum nach Anisöl riechende Verbindung verliert bei 100 bis 110⁰ unter Schmelzung den ganzen Gehalt an Wasser und Anisöl; durch Salzsäure, aber nicht durch kaltes Wasser, wird sie zersetzt; aus Aether krystallisirt sie in monoklinen Prismen und Tafeln, aus Alkohol meistens in spitzen, vierseitigen Doppelpyramiden, an denen sämmtliche Ecken abgestumpft sind. Car-

(1) Jahresber. f. 1854, 506. — (2) Aus d. Americ. Journ. of Pharm. XXXI, 285 und XXXII, 210 in Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 158. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 382; Chem. Centr. 1862, 927; J. pr. Chem. LXXXVIII, 485; Rép. chim. pure V, 153.

bolsäure, Pfeffermünzöl, Kümmelöl, Rosenöl oder Campher bilden mit Chinin keine Verbindung.

Cinchonin. O. Hesse (1) hat nachgewiesen, dafs die von Schwabe (2) als βCinchonin bezeichnete, aus Chinoïdin abgeschiedene Base von dem gewöhnlichen Cinchonin nicht verschieden ist. Nach den Versuchen von Hesse ist das Cinchonin in Wasser nicht ganz unlöslich; bei 10° löst sich 1 Th. in 3810 Th., bei 20° in 3670 Th. Wasser. Eine kochend gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten nur Spuren ab. Aether (von 0,73 spec. Gew.) erfordert das Cinchonin bei 20° 371 Th., Alkohol (von 0,852 spec. Gew.) bei 10° 140 Th., bei 20° 125,7 Th. zur Lösung. In verdünntem Ammoniak ist es so schwer löslich, dafs man dasselbe zur quantitativen Abscheidung benutzen kann. Man digerirt hierzu etwa 0,5 Grm. des Cinchoninsalzes mit überschüssigem Ammoniak, verdampft auf 6 CC., sammelt den Niederschlag nach Zusatz von etwas Ammoniak auf einem gewogenen Filter und wascht ihn mit ammoniakalischem Cinchoninwasser aus. Das Cinchonin wird (wie es Schwabe auch für das βCinchonin angiebt) aus weinsäurehaltiger Lösung durch zweifach-kohlens. Natron nicht gefällt, beim Erhitzen tritt aber unter Entweichen von Kohlensäure Fällung ein. Neutrale Cinchoninsalze, wie citronens. und essigs. Cinchonin, werden in der Wärme schon durch Wasser unter Abscheidung der Base zersetzt. Erhitzt man krystallisirtes oder amorphes Cinchonin, so tritt bei 220° theilweise Sublimation und erst bei 240 bis 250° (nicht bei 150°, wie Schwabe angiebt) Schmelzung ein. Das *salzs. Cinchonin*, wie es durch Behandlung von überschüssiger Base mit der verdünnten Säure erhalten wird, entspricht, auch nach der Analyse von Hesse, der Formel $C_{40}H_{24}N_2O_2$, HCl + 4HO und krystallisirt in der

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 226; im Ausz. Rép. chim. pure V, 106. — (2) Jahresber. f. 1860, 362.

von Schwabe beschriebenen Form. Die Krystalle sind luftbeständig, verwittern im Exsiccator, verlieren bei 100° das Wasser und schmelzen erst über 130°. Das spec. Gew. des Pulvers ist bei mittlerer Temperatur 1,234. 1 Th. des Salzes löst sich bei 10° in 24 Th. Wasser, bei 16° in 1,3 Th. Alkohol und in 273 Th. Aether. Das *salpeters. Cinchonin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $NHO_6 + HO$, bildet monokline Zwillingskrystalle und löst sich in 26,4 Th. Wasser von 12°. Das *benzoës. Cinchonin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $C_{14}H_6O_4$, krystallisirt in wasserfreien, sternförmig gruppirten Prismen, welche sich bei 15° in 163 Th. Wasser lösen. Das *schwefels Cinchonin*, $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2$, $S_2H_2O_8 + 4\,HO$, löst sich in 65,5 Th. Wasser bei 13°, und in 5,8 Th. Alkohol (von 80 pC.) bei 11°. *Roccells. Cinchonin*, durch Verdunsten einer alkoholischen Lösung von 2 Aeq. Cinchonin und 1 Aeq. Roccellsäure, $C_{34}H_{32}O_8$, erhalten, ist eine salbenartige, in Wasser und in Aether unlösliche Masse. *Phosphors. Cinchonin*, $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2$, $PH_3O_8 + 24\,HO$, bildet in Wasser leicht lösliche, concentrisch gruppirte Prismen. *Saures weins. Cinchonin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $C_8H_6O_{12} + 8\,HO$, löst sich in 101 Th. Wasser von 16° mit saurer Reaction. Die Lösung wird erst in der Wärme durch zweifach-kohlens. Natron unter Abscheidung von allem Cinchonin gefällt. *Saures citronens. Cinchonin*, $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2$, $C_{12}H_8O_{14} + 8\,HO$, bildet kleine, bei 15° in 55,8 Th. Wasser lösliche Prismen. *Saures bernsteins. Cinchonin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $C_8H_6O_8 + 3\,HO$, schiefst in langen, schiefwinkeligen Nadeln oder in grofsen, dicken Krystallen (mit 2HO) an. Beide Formen schmelzen bei 110° und lösen sich leicht in Wasser. *Jodwasserstoffs. Cinchonin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2$, $HJ + 2\,HO$, scheidet sich bei der Zersetzung von salzs. Cinchonin mit Jodkalium theils als blafsgelbes, krystallinisch erstarrendes Oel, theils in zarten weifsen Krystallen ab. Der von Schwabe als blaus. Cinchonin beschriebene Körper ist nur die freie Base. *Unterschwefligs. Cinchonin*, $2\,C_{40}H_{24}N_2O_2$, $S_4H_2O_6 + 4\,HO$, bildet Cinchonin.

Cinchonin. rhombische Prismen von der Form $m\breve{P}\infty$, $m\bar{P}\infty . 0P$ (?); sie lösen sich bei 16° in 157 Th. Wasser. *Oxals. Cinchonin*, $2C_{40}H_{24}N_2O_2, C_4H_2O_8 + 4HO$, krystallisirt in grofsen, bei 10° in 104 Th. Wasser löslichen Prismen. *Neutrales weins. Cinchonin*, $2C_{40}H_{24}N_2O_2, C_8H_6O_{12} + 4HO$ (Arppe), unterscheidet sich vom sauren Salz, dafs es, entwässert, an feuchter Luft den Wassergehalt wieder aufnimmt, schwieriger schmilzt und schwach basisch reagirt. Es löst sich bei 16° in 33 Th. Wasser. *Neutrales citronens. Cinchonin*, $3C_{40}H_{24}N_2O_2, C_{12}H_8O_{14} + 8HO$, scheidet sich beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als farbloses Oel ab, welches zu concentrisch gruppirten langen Prismen erstarrt. Es löst sich bei 12° in 48,1 Th. Wasser. *Arseniks. Cinchonin*, $2C_{40}H_{24}N_2O_2, AsH_3O_8 + 24HO$, bildet lange weifse, in Wasser leicht lösliche Prismen. *Chroms. Cinchonin*, $C_{40}H_{24}N_2O_2, HO, Cr_2O_6$, setzt sich beim Vermischen von salzs. Cinchonin mit zweifach-chroms. Kali in nur schwach erwärmter Lösung in kleinen ochergelben Prismen ab, welche im feuchten Zustande am Lichte sich zersetzen. *Pikraniss. Cinchonin*, $2C_{40}H_{24}N_2O_2, 3C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$, entsteht als gelber, dem Jodblei ähnlicher Niederschlag beim Vermischen von salzs. Cinchonin mit der Säure in schwach erwärmter Lösung. *Salzs. Cinchonin-Zinnchlorür*, $C_{40}H_{24}N_2O_2, 2HCl + 2SnCl$, bildet schwere, gelbe Prismen, die sich aus einer Mischung von salzs. Cinchonin mit angesäuertem Zinnchlorür über einer zuerst niederfallenden ölartigen Verbindung abscheiden. *Weins. Antimonoxyd-Cinchonin*, durch Zersetzung von schwefels. Cinchonin mit weins. Antimonoxyd-Baryt erhalten, krystallisirt aus Wasser theils in weifsen, leicht verwitternden Warzen (mit 24,7 pC. Wasser), theils in grofsen, dem salpeters. Salz ähnlichen Krystallen (mit 9,8 bis 10 pC. Wasser). Die bei 100° getrocknete Verbindung enthält 26,2 bis 26,5 pC. Antimon und 47,48 pC. Cinchonin.

Oxycinchonin.

H. Strecker (1) hat aus dem Cinchonin nach einem der Umwandlung der Essigsäure in Glycolsäure analogen Verfahren eine dem Chinin isomere, aber nicht damit identische Base, das *Oxycinchonin*, dargestellt. Behandelt man Dibromcinchonin, $C_{40}H_{22}Br_2N_2O_2$, wie es nach der Angabe von Laurent durch Einwirkung von Brom auf salzs. Cinchonin erhalten wird, in der Siedehitze in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd oder mit Kalihydrat, so bildet sich bald Brommetall neben der neuen Base. Man erhält dieselbe, wenn man nach längerem Kochen durch Einleiten von Kohlensäure das Kali neutralisirt und den Verdampfungsrückstand zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol auszieht. Beim Erkalten scheiden sich farblose Krystallblättchen ab von der Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$. Die Base ist leicht löslich in Säuren; die Lösungen fluoresciren nicht und färben sich mit Chlorwasser und Ammoniak nicht grün. Das am besten krystallisirende einfach-schwefels. Salz hat die Formel $2\,C_{40}H_{24}N_2O_4,\ H_2S_2O_8$. Das Platinsalz, $C_{40}H_{24}N_2O_4,\ 2\,HCl,\ 2\,PtCl_2$, ist hellgelb, schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zweifach-saure Salze lassen sich nicht krystallisirt erhalten.

Brucin.

C. Palm (2) wies in einem unter der Bezeichnung *Caba longa* von Cuenca (in Ecuador) nach Europa gekommenen südamerikanischen Pfeilgift Brucin nach.

Opiumbasen.

Th. Anderson (3) hat eine vor der *chemical society* in London gelesene Abhandlung über die Chemie des Opiums veröffentlicht, welche aufser einer Zusammenstellung der wichtigeren, auf die krystallinischen Bestandtheile des Opiums sich beziehenden Thatsachen auch Mittheilung macht von dem (im Wesentlichen schon im Jahresber. f. 1852, 537 enthaltenen) Verfahren Anderson's

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 379; im Ausz. Ann. chim. phys. [3] LXVII, 91; Rép. chim. pure V, 102; Chem. Centr. 1863, 32; J. pr. Chem. LXXXVIII, 436. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 552. — (3) Chem. Soc. J. XV, 446; J. pr. Chem. LXXXIX, 79.

Opiumbasen zur Gewinnung von Narcotin, Thebaïn, Papaverin, Narceïn und Meconin. Bezüglich des Papaverins wird hervorgehoben, daſs dasselbe in dem Niederschlag enthalten sei, welcher durch basisch-essigs. Blei in der thebaïnhaltigen Mutterlauge des Narcotins erzeugt wird. Digerirt man diesen Niederschlag mit Alkohol und behandelt den verdampften Auszug mit Salzsäure, so liefert die vom Harz abfiltrirte Lösung beim Stehen Krystalle des schwerlöslichen salzs. Papaverins, aus welchem die Base durch Fällen mit Ammoniak und Krystallisation aus Weingeist rein erhalten wird.

Guibourt (1) hat in einer gröſseren Zahl Opiumsorten sehr verschiedenen Ursprungs den Morphingehalt nach dem von Ihm modificirten Verfahren Guillermond's (vgl. den Bericht über analyt. Chem.) bestimmt. Er fand in 21 Proben Smyrnaer Opiums als Minimum 11,70, als Maximum 21,46 pC., als mittleren Gehalt 14,72 pC.; in drei verschiedenen Proben ägyptischen Opiums 5,81, 6,60, 12,21 pC.; in persischem 11,37 pC.; in Patna Opium zum Arzneigebrauch 7,72 pC.; in Patna Opium zum Rauchen 5,27 pC.; in aromatisirtem Malwa Opium 0 pC.; in französischem 12,10 bis 22,88 pC.; in Opium von Algier 12,10 pC. Alle diese Bestimmungen beziehen sich auf die bei 100° getrocknete Drogue. Der Wassergehalt des frischen Opiums beträgt gewöhnlich 15 bis 17, zuweilen jedoch bis 24 pC.; bis ins Innere lufttrocken (hart) geworden, enthält es mindestens noch 5, in der Regel 7 bis 8 pC. — Guibourt ist der Ansicht, daſs zum arzneilichen Gebrauch kein Opium in Anwendung kommen dürfe, das bei 100° getrocknet weniger als 12 oder mehr als 15 pC. Morphin enthält.

(1) J. pharm. [3] XLI, 5, 97, 177; im Ausz. Rép. chim. appliquée IV, 197; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 489; Zeitschr. anal. Chem. I, 381.

R. Haines (1) hat seine bei der Darstellung (und Bestimmung) verschiedener Bestandtheile des Opiums in gröfserem Mafsstabe gemachten Beobachtungen und Erfahrungen veröffentlicht. Wir müssen auf die, dem hierüber Bekannten nichts Wesentliches zufügende Abhandlung verweisen.

Chroms. Salze organischer Basen.

J. J. André (2) hat die chroms. Salze einiger natürlichen organischen Basen näher beschrieben. In einer wässerigen (oder nur ganz schwach sauren) Lösung von schwefels. Chinin erzeugt einfach-chroms. Kali einen Niederschlag von *basisch-chroms. Chinin*, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, CrO_3, welcher sich beim Erhitzen der Flüssigkeit wieder löst und dann in hellgelben, büschelförmig vereinigten Krystallen anschiefst. Das Salz löst sich bei 100° in 160 Th., bei 15° in 2400 Th. Wasser; es löst sich auch in Alkohol, aber nicht in Aether; es ist lichtbeständig, wird aber bei 92° ohne Aenderung der Form grün. Vermischt man eine kalt bereitete, etwas angesäuerte Lösung von schwefels. Chinin mit zweifach-chroms. Kali, so bildet sich ein orangegelber, käseartiger, unter dem Mikroscop krystallinischer Niederschlag von *neutralem chroms. Chinin*, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, $Cr_2O_6 + 16 HO$, welcher löslicher und leichter zersetzbar ist als das basische Salz. Er ist nicht lichtbeständig, bräunt sich zwischen 60 und 65° und auch beim Erhitzen der wässerigen Lösung. Man erhält das Salz in orangegelben, feinen Nadeln krystallisirt, wenn man die Lösung von 8 Th. schwefels. Chinin in 600 Th. schwefelsäurehaltigem Wasser bei 60° mit einer Lösung von 1,4 Th. zweifach-chroms. Kali vermischt. *Neutrales chroms. Cinchonin* bildet sich beim Vermischen des schwefels. Salzes mit zweifach-chroms. Kali in kleinen orangegelben, in 80 Th. siedendem Wasser löslichen, am Lichte wie bei 60° sehr

(1) Chem. News VII, 65, 89, 98. — (2) J. pharm. [3] XLI, 341; N. Arch. ph. nat. XIV, 288; Chem. News VI, 176, 197; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 649; Chem. Centr. 1863, 205.

veränderlichen Nadeln. Vermischt man schwefels. Cinchonin mit einfach-chroms. Kali, so fällt neben freiem Cinchonin ebenfalls neutrales Salz nieder. *Saures chroms. Strychnin* erhält man beim Vermischen einer schwach angesäuerten Lösung von schwefels. Strychnin mit zweifach-chroms. Kali in langen, orangerothen, schwerlöslichen Nadeln. Dasselbe Salz scheidet sich neben unverbundenem Strychnin beim Vermischen von salzs. Strychnin mit einfach-chroms. Kali ab. *Neutrales chroms. Brucin* bildet kleine, hellgelbe, im Sonnenlicht roth werdende Prismen; das saure Salz orangerothe, glimmerartige, im Licht leicht veränderliche Krystalle. *Basisch-chroms. Codeïn* erhält man beim Vermischen einer auf 60° erwärmten Lösung von 2 Th. Codeïn in 300 Th. (sehr wenig schwefelsäurehaltigem) Wasser zuerst mit noch 1 Th. Codeïn, dann mit 1,5 Th. einfach-chroms. Kali. Es krystallisirt in hellgelben, dem entsprechenden Chininsalz ähnlichen, aber löslicheren Nadeln, die sich nicht am Licht, aber bei 80° verändern. Mit Morphin, Narcotin, Atropin und Veratrin läfst sich kein chroms. Salz darstellen.

Veratrin. Nach Trapp (1) färbt sich eine Lösung von Veratrin in concentrirter Salzsäure beim Kochen allmälig so intensiv und bleibend roth, wie eine Lösung von übermangans. Kali. Er empfiehlt dieses Verhalten als Reaction auf die Base, da sie auch mit Spuren derselben auftrete.

Cocaïn. Wöhler (2) theilt vorläufig mit, dafs das Cocain, $C_{32}H_{20}NO_8$ (3), mit dessen weiterer Untersuchung W. Lossen beschäftigt ist, beim Erhitzen mit Salzsäure geradeauf in Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$ und in eine neue Base von der Formel $C_{18}H_{16}NO_6$ zerfällt. Diese Base, welche *Ecgonin* (von ἔκγονος, Spröfsling) genannt wird, ist in

(1) Pharm. Zeitschr. f. Rufsland 1862, 28. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 372; Götting. Anz. 1862, 45; Arch. pharm. [2] CX, 15; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 365; Ann. chim. phys. [3] LXV, 238; Rép. chim pure IV, 367. — (3) Jahresber. f. 1860, 365.

Wasser löslich und durch kohlens. Natron nicht fällbar; das Platinsalz krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in langen orangegelben Prismen. Wegen der Zersetzbarkeit des Cocains ist es am sichersten, bei seiner Darstellung Säuren ganz zu vermeiden; das beste Verfahren ist folgendes : Man digerirt die Blätter mit Regenwasser mehrere Stunden lang zwischen 60 und 80°, gieſst den Auszug ab und behandelt die Masse nochmals auf dieselbe Weise. Die vereinigten Auszüge werden mit essigs. Blei gefällt und aus dem Filtrat der Bleiüberschuſs durch eine gesättigte Lösung von schwefels. Natron entfernt. Die vom schwefels. Blei abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbad verdampft, mit kohlens. Natron alkalisch gemacht und in einem verschlieſsbaren Cylinder 4 bis 6 mal mit stets erneutem Aether geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers und weiterer Verdampfen bleibt unreines Cocain, das nach dem von Niemann angegebenen Verfahren gereinigt wird, nachdem man es vorher durch kaltes Wasser von färbenden Materien befreit hat. Die Cocablätter enthalten noch eine andere flüssige Base, das *Hygrin* (von ὑγρός, flüssig). Sie ist mit Wasser destillirbar, riecht ähnlich wie Trimethylamin, reagirt stark alkalisch, schmeckt aber nicht bitter und ist nicht giftig. Cocaïn.

Harmin. Im Anschluſs an seine früheren Mittheilungen (1) über die in den Samen von *Peganum Harmala* enthaltenen Basen hat J. Fritzsche (2) auch das Verhalten des Harmins gegen Salzsäure und chlors. Kali untersucht. Versetzt man eine, 10 bis 15 pC. starke Salzsäure enthaltende sehr verdünnte Lösung von salzs. Harmin in der Siedehitze allmälig mit chlors. Kali, bis die bräunlichrothe Farbe der Flüssigkeit in eine rein gelbe übergegangen ist, so scheidet sich beim Erkalten das salzs. Salz des *Dichlorharmins*

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 526. — (2) Petersb. Acad. Bull. V, 12; J. pr. Chem. LXXXVI, 100; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 468; Chem. Centr. 1862, 209; Rép. chim. pure V, 471.

Harmin. in haar- oder nadelförmigen, verfilzten Krystallen, oder auch als schweres krystallinisches Pulver aus. Fällt man die wässerige Lösung dieses, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Salzes in der Siedehitze mit überschüssigem Aetznatron, so erhält man *Dichloroharmin*, $C_{26}H_{20}Cl_2N_2O_2$, als weifsen, zu einer lockeren krystallinischen Masse eintrocknenden Niederschlag, der sich kaum in kaltem, schwer in heifsem Wasser, etwas leichter in Aetznatron löst. Aus Alkohol, Benzol, Aether oder Schwefelkohlenstoff krystallisirt es in Nadeln, welche getrocknet ein wolliges Aggregat bilden. Beim Kochen mit Salmiaklösung entwickelt es nur Spuren von Ammoniak. Die Salze des Bichloroharmins sind in überschüssiger Säure nur sehr schwer löslich, die neutralen Salze zersetzen sich mit viel Wasser unter theilweiser Abscheidung der Base. Das salzs. Salz, $C_{26}H_{20}Cl_2N_2O_2$, HCl + 4 HO, ist unlöslich in einer concentrirten Lösung von Koehsalz, wird bei 100° wasserfrei und in höherer Temperatur unter Zersetzung dunkelgelb. Das salpeters. Salz ist wasserfrei und schwerer löslich in Wasser. Das saure schwefels. Salz scheidet sich noch leichter als die anderen Salze in gallertartigen, nach und nach krystallinisch werdenden Flocken aus, wenn die verdünnte Lösung der Base mit einem Ueberschufs an Säure versetzt wird. Das oxals. Salz bildet nadelförmige Krystalle, welche unter Zersetzung bei 175 bis 185° schmelzen. Das Dichloroharmin bildet, wie seine Verwandten, mit Silberoxyd eine Verbindung, welche sich beim Vermischen neutraler Lösungen von Silberoxydammoniak und salpeters. Dichloroharmin als grünliche Gallerte absetzt. Eine ähnliche Chlorsilber enthaltende Verbindung soll durch Vermischen der salpeters. Salze des Silbers und der Base entstehen. Eine heifse alkoholische Lösung von Dichloroharmin und Jod setzt beim Erkalten schmutzig grünblaue Nadeln ab, deren Jodgehalt für die Formel $C_{26}H_{20}Cl_2N_2O_2 + J_2$ spricht.

J. D. Perrins (1) hat die Formel des Berberins durch erneute Analysen (2) festgestellt. Er hebt hervor, dafs diese Base schon 1826 von Chevallier und Pelletan (3) unter dem Namen *Xanthopicrit* beschrieben sei. Aufser den schon früher gekannten Pflanzen, in welchen Berberin aufgefunden wurde, erwähnt Perrins zweier nordamerikanischen Ranunculaceen, der *Xanthorriza apiifolia* (4) und der *Hydrastis canadensis* (5) (letztere enthält etwa 4 pC. der Base); dann eines gelben, aus Ober-Assam stammenden, von den Eingeborenen *Woodunpar* genannten Farbholzes; einer Wurzel vom Rio grande (St. Johanns-Wurzel), der Rinde des Pachnelo-Baums von Bogota und endlich der Wurzel von *Coptis Teeta*, einer in Indien und China als tonisches Mittel benutzten Ranunculacee. Für das Berberin findet Perrins die Formel $C_{40}H_{17}NO_8$, welche auch mit Fleitmann's Analyse in Einklang steht. Das Platinsalz ist $C_{40}H_{17}NO_8$, HCl, $PtCl_2$, das Goldsalz $C_{40}H_{17}NO_8$, HCl, $AuCl_3$. *Unterschwefligs. Silber-Berberin*, $C_{40}H_{17}NO_8$, HO, S_2O_2 + AgO, S_2O_2, erhält man beim Vermischen eines Berberinsalzes mit unterschwefligs. Natron, welches mit einem Silbersalz gesättigt ist, als gelben amorphen Niederschlag, der sich nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist und in unterschwefligs. Natron löst. Das in der Siedehitze zersetzbare Salz krystallisirt aus Weingeist in

(1) Chem. soc. J. XV, 339; Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 171; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 890; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 414 (irrthümlich auf Bebeerin bezogen); Pharm. J. Trans. IV, 464; J. pr. Chem. LXXXIX, 72; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 379; Rép. chim. pure V, 48. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 549. — (3) Berzelius' Jahresber. VII, 266. — (4) Vgl. Pharm. J. Trans. III, 567; Chem. News V, 281; Chem. Centr. 1862, 551. — (5) Als Bestandtheil der *Hydrastis canadensis* L. wurde das Berberin zuerst von F. Mahla (Sill. Am. J. [2] XXXIII, 43; Chem. Centr. 1862, 550) nachgewiesen. Das in Amerika unter dem Namen Hydrastin gebräuchliche Arzneimittel besteht nach Mahla im Wesentlichen aus unreinem salzs. Berberin; es enthält, wie Perrins zeigte, noch eine zweite farblose Base, das Hydrastin (vgl. S. 381).

Berberin. kleinen citrongelben Prismen. *Zweifach-chroms. Berberin*, $C_{40}H_{17}NO_8$, HO, 2 CrO_3, erhält man beim Vermischen von zweifach-chroms. Kali mit einer heifsen, sehr verdünnten Lösung eines Berberinsalzes in orangegelben Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. *Salpeters. Berberin*, $C_{40}H_{17}NO_8$, HNO_6, ist bei geringem Ueberschufs an Salpetersäure so schwer löslich, dafs es fast ohne Verlust umkrystallisirt werden kann. Es färbt sich im ganz reinen Zustande auf Zusatz von Ammoniak nicht dunkler und verliert seine gelbe Farbe auch bei längerem Erhitzen auf 100° nicht. *Bromwasserstoffs. Berberin*, $C_{40}H_{17}NO_8$, HBr + 3 HO, ist ein gelber, in Wasser löslicher, in Bromkalium unlöslicher Niederschlag, welcher aus Wasser oder Weingeist in Nadeln krystallisirt. Das Salz verliert bei 100° den 5,75 pC. betragenden Wassergehalt. *Jodwasserstoffs. Berberin*, $C_{40}H_{17}NO_8$, HJ, bildet kleine, gelbe, sehr schwer lösliche Nadeln. Vermischt man die Lösung eines Berberinsalzes mit Jod in schwachem Ueberschufs, so bildet sich *jodwasserstoffs. Dijodberberin*, $C_{40}H_{17}NO_8J_2$, HJ, welches in Wasser und kaltem Alkohol sich nur sparsam löst und aus heifsem Weingeist in durchscheinenden, rothbraunen Prismen krystallisirt. Salpeters. Silber entzieht der Verbindung sogleich alles Jod unter Bildung von salpeters. Berberin. Vermischt man eine heifse weingeistige Lösung eines Berberinsalzes mit einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkalium unter sorgfältiger Vermeidung eines Jodüberschusses, so entstehen sogleich grüne glänzende Flitter, welchen indessen stets die letzt beschriebenen Salze beigemengt sind. Die Bildung dieses, dem Herapathit ähnlichen Körpers läfst sich als sehr empfindliche Reaction auf Berberin anwenden. In gröfseren, $^1/_5$ Zoll langen und halb so breiten Krystallen erhält man diese Verbindung, wenn man eine auf 100° erhitzte und mit Jodäthyl vermischte Lösung von Berberin in 90procentigem Alkohol erkalten läfst und die sich ausscheidenden Krystalle von jodwasserstoffs. Berberin 1

bis 2 Stunden dem Sonnenlicht oder einige Tage dem zerstreuten Licht aussetzt. Perrins vermuthet, diese Verbindung sei in der Zusammensetzung identisch mit dem rothen Salz, in welches sie sehr leicht übergeht.

Hlasiwetz (1) hat nach einer vorläufigen Mittheilung das Berberin durch Einwirkung von Wasserstoff in eine neue farblose, leicht krystallisirbare Base umgewandelt, welche durch Oxydation in gelbe Producte übergeht.

J. D. Perrins (2) hat in der (auch Berberin enthal- Hydrastin. haltenden) *Hydrastis canadensis* eine neue Base, das *Hydrastin*, aufgefunden. Er deutet an, dafs diese Base wahrscheinlich schon 1851 von Durand (3) beobachtet worden ist. Da das Berberin in verdünnten Mineralsäuren, namentlich in Salpetersäure, schwer löslich, das Hydrastin aber leicht in Säuren und nicht in Alkalien löslich ist, so verwendet man zur Darstellung des letzteren zweckmäfsig die Mutterlaugen von der Bereitung des Berberins. Nach der Entfernung des Alkohols wird die stark verdünnte Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak versetzt, bis ein beim Umrühren bleibender Niederschlag eines dunkel gefärbten Harzes entsteht. Versetzt man nun das Filtrat mit einem geringen Ueberschufs von Ammoniak, so fällt das Hydrastin als bräunlichgelbes, unter dem Mikroscope dem Stärkmehl ähnliches Pulver nieder, welches nach einiger Zeit krystallinisch wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle erhält man farblose, glänzende, vierseitige Prismen, welche beim Trocknen matt werden. Das Hydrastin ist fast unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol; es kann mit diesen auf das Berberin nicht einwirkenden Lösungsmitteln der gepulverten Wurzel in einem Verdrängungsapparat entzogen werden.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 256. — (2) Pharm. J. Trans. III, 546; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 559; Chem. Centr. 1862, 552. — (3) Americ. Journ. of Pharm. XXIII, 112.

Es schmilzt etwas über 100°, schmeckt scharf und bitter, ohne jedoch, wie es scheint, giftig zu sein. Die Salze sind meist löslich in Wasser. Mit concentrirter Salpetersäure färbt sich das Hydrastin gelbbraun, mit Schwefelsäure und chroms. Kali oder Bleisuperoxyd ziegelroth bis carminroth. Chlorwasser erzeugt in den Lösungen der Salze blaue Fluorescenz. Die getrocknete Wurzel liefert etwa 1$^1/_2$ pC. der Base.

Solanin. C. Zwenger und A. Kind (1) haben die schon in ihrer früheren Abhandlung (2) angedeutete Zersetzung des Solanins durch concentrirte Salzsäure näher untersucht. Eine Lösung von *reinem* Solanin in kalter concentrirter Salzsäure färbt sich zuerst röthlich oder violett, dann gelb, worauf sich nach und nach ein rothbrauner Niederschlag bildet, der die salzsauren Salze zweier neuen, in Alkohol schwer löslichen Basen enthält. Ammoniak fällt aus der weingeistigen Lösung des Niederschlags eine gelbe gelatinöse Masse, welche nach vorheriger Behandlung mit heifsem Weingeist (zur Entziehung von Solanin und Solanidin) durch wiederholte Digestion mit Aether in eine darin mit gelber Farbe lösliche und in eine unlösliche Base zerfällt. Die in Aether lösliche Base ist amorph, wie auch ihre Salze und nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Die Analyse entspricht annähernd der Zusammensetzung des Solanidins; auch liefert die Base ein Sublimat von Solanidin, wefshalb Zwenger und Kind vermuthen, sie sei unreines modificirtes Solanidin. — Die in Aether (in 2000 Th.) sowie auch in Wasser und Weingeist sehr schwer lösliche Base, das *Solanicin*, ist eine amorphe hellgelbe Masse, welche durch sehr langsames Verdunsten der ätherischen Lösung in feinen Nadeln oder als krystallinische Flocken erhalten

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 341; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 527; Chem. Centr. 1862, 780; Rép. chim. pure V, 154. — (2) Jahresber. f. 1861, 535.

werden kann. Sie schmilzt unter Zersetzung über 250°, färbt sich mit concentrirten Säuren roth und bildet fast neutral reagirende, amorphe, gelbgefärbte Salze, welche sich leicht in Wasser oder Weingeist, aber nicht in Aether lösen. Die intensiv gelben Lösungen schmecken adstringirend bitter und werden durch concentrirte Salzsäure gefällt. Die Zusammensetzung der freien Base entspricht der Formel $C_{50}H_{39}NO$; das salzs. Salz ist $C_{50}H_{39}NO$, HCl, das Platinsalz $C_{50}H_{39}NO$, HCl, $PtCl_2$. Hiernach entsteht das Solanicin aus dem Solanidin durch Austreten von 1 Aeq. Wasser.

H. Ludwig (1) theilt von Ihm und Pfeiffer angestellte Versuche über die Darstellung und die Eigenschaften des Colchicins mit. Sie erhielten, im Wesentlichen übereinstimmend mit den Angaben Oberlin's (2), eine harzartige, unkrystallisirbare Substanz, welche durch Gerbsäure, Bleiessig, Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid gefällt wurde. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt verwandelt sich dieselbe unter Abscheidung eines harzartigen Körpers in krystallisirbares Colchiceïn. Zucker oder Ameisensäure treten als Spaltungsproducte nicht auf. Colchicin.

W. Engelhardt (3) giebt an, dafs er aus der *Digitalis purpurea* eine äufserst flüchtige, ölartige, dem Nicotin oder Coniin ähnlich riechende Base dargestellt habe. Die Eigenthümlichkeit dieses „flüssigen Digitalins" ist noch darzuthun. Digitalin.

Bei einer früheren Untersuchung (4) der aus Boghead-kohle gewonnenen Kohlenwasserstoffe kam C. G. Williams zu dem Resultat, dafs dieselben neben Homologen Alkohole und dahin Gehöriges. Alkohol-radicale. Vorkommen.

(1) Arch. Pharm. [2] CXI, 8. — (2) Jahresber. f. 1856, 548. — (3) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 722; Chem. Centr. 1863, 288. — (4) Jahresber. f. 1857, 417.

Alkoholradicale. Vorkommen.

des Benzols und des Aethylens auch die Alkoholradicale Propyl, $C_{12}H_{14}$, Butyl, $C_{16}H_{18}$, Amyl, $C_{20}H_{22}$, und Caproyl, $C_{24}H_{26}$, enthielten. Der von ihm beobachtete Siedepunkt des Butyls (119°) war indessen um 12° zu hoch und liefs sich auch durch wiederholte Reinigung nicht herabdrücken; auch sprach der Siedepunkt (68°) des als Propyl, $C_{12}H_{14}$, betrachteten Kohlenwasserstoffs nicht dafür, dafs ein niedrigeres Alkoholradical (Methyl oder Aethyl) vorhanden sein könne, da diese bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind. Aus dem flüchtigeren Theil der Bogheadnaphta erhielt nun Williams (1) einen zwischen 30 und 40 siedenden Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung und der Dampfdichte (gef. 2,575, ber. 2,484) des Amylwasserstoffs $C_{10}H_{12}$. Er hält es demnach für wahrscheinlich, dafs die von Ihm als Alkoholradicale betrachteten, mit Säuren nicht verbindbaren Kohlenwasserstoffe der Bogheadnaphta Homologe des Sumpfgases sind.

Williams (2) hat ferner, ausgehend von der Beobachtung Berthelot's (3), dafs Kohlenwasserstoffe C_nH_n mit Wasserstoffsäuren zu Aetherarten sich verbinden, aus den durch Destillation der Bogheadkohle entstehenden Kohlenwasserstoffen verschiedene Jodüre einatomiger Alkoholradicale dargestellt und damit die Anwesenheit der entsprechenden Kohlenwasserstoffe C_nH_n in der Bogheadnaphta nachgewiesen. Man erhitzt am zweckmäfsigsten den bei einer bestimmten Temperatur siedenden Antheil der Kohlenwasserstoffe in einer Flasche mit 3 bis 4 Fufs langem Hals 2 bis 3 Stunden mit dem halben Volum rauchender Jodwasserstoffsäure von dem spec. Gew. 1,8 bis 1,9. Verdünntere Säure wirkt nur wenig ein. Destillirt man alsdann den Flascheninhalt zuerst bei gelinder

(1) Chem. Soc. J. XV, 130; Ann. Ch. Pharm. CXXV, 106; J. pr. Chem. LXXXVIII, 334; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 415; Chem. Centr. 1862, 839. — (2) Chem. Soc. J. XV, 359; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 103; Chem. Centr. 1862, 873; J. pr. Chem. LXXXIX, 59. — (3) Jahresber. f. 1857, 425.

Wärme, dann in einem Dampfstrom, so gehen zuerst die unveränderten flüchtigeren Kohlenwasserstoffe über, dann tritt ein Zeitpunkt ein, wo das Destillat im Wasser zu Boden sinkt. Dieser Antheil wird für sich aufgefangen. Die Mengen der gebildeten Jodüre sind stets verhältnifsmäfsig unbedeutend, in der Art, dafs ihre Zusammensetzung nur durch Bildung der entsprechenden Aminbase (durch Erhitzen des Jodürs mit alkoholischem Ammoniak) und Analyse des Platinsalzes festgestellt werden konnte. Williams erhielt in dieser Weise das Platinsalz des Amylamins, $C_{10}H_{13}N$, des Oenanthylamins, $C_{14}H_{17}N$ (1), des Caprylamins, $C_{16}H_{19}N$ und des bis jetzt noch unbekannten Pelargonamins, $C_{18}H_{21}N$. Alkoholradicale.

Zu einem ähnlichen Resultat, wie Williams mit der Bogheadnaphta, ist C. Schorlemmer (2) bei der Untersuchung von leichtem Steinkohlentheeröl gekommen, welches in England bei möglichst niederer Temperatur aus Cannelkohle von Wigan für technische Zwecke in grofsem Mafsstabe dargestellt wird. Das durch verdünnte Säuren gereinigte Oel zeigt keinen constanten Siedepunkt; es enthält eine ziemlich beträchtliche Menge eines zwischen 35 bis 45° siedenden Kohlenwasserstoffs; die Hauptmenge geht von 65° an über. In dem unter 120° siedenden Theil des rohen Oels fand Schorlemmer (nach der Behandlung mit dem gleichen Vol. concentrirter Schwefelsäure, Rectification des unangegriffenen Theils und Entfernung des Benzols und Toluols durch Nitrirung mit concentrirter Salpetersäure nach dem Verfahren von Williams (3), Rectification über Natrium und fractionirte Destillation) die nachstehenden Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{n+2} :

(1) Jahresber. f. 1858, 437. — (2) Chem. Soc. J. XV, 419; Ann. Ch. Pharm. CXXV, 103; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 659; Chem. Centr. 1863, 286; J. pr. Chem. LXXXIX, 36; Ann. chim. phys. [3] LXVIII, 210. — (3) Jahresber. f. 1857, 417.

Alkoholradicale.

	Siedep.	*Spec. Gew.*	*Dampfdichte gef.*	*Dampfdichte ber.*
Amylwasserstoff $C_{10}H_{12}$	39-40°	0,636 b. 17°	2,49	2,49
Caproylwasserstoff *) $C_{12}H_{14}$	68-70°	0,678 b. 15°,5	2,98	2,98
Oenanthylwasserstoff $C_{14}H_{16}$	98-99°	0,709 b. 17°,5	3,49	3,46
Caprylwasserstoff $C_{16}H_{18}$	119-120°	0,719 b. 17°,5	3,98	3,95.

*) Vgl auch S. 410.

Beim Behandeln von Oenanthylwasserstoff mit Chlor entstehen neben Salzsäure mehrere zum Theil nicht ohne Zersetzung flüchtige Producte, aus welchen sich durch fractionirte Destillation das zwischen 150 und 151° siedende *Oenanthylchlorid*, $C_{14}H_{15}Cl$, isoliren läfst. Es ist farblos, riecht angenehm ätherisch und hat bei 19° das spec. Gew. 0,891. Mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kali auf 120 bis 130° erhitzt, entsteht essigs. Oenanthyl, aus welchem der Oenanthylalkohol durch Kali abgeschieden werden kann. Die neben Oenanthylchlorid entstehenden, nicht ohne Zersetzung flüchtigen Chlorverbindungen liefern bei der Destillation das bei 95 bis 100° siedende *Oenanthylen*, $C_{14}H_{14}$. — Aus Caprylwasserstoff erhält man das bei 170 bis 172° siedende *Caprylchlorid*, $C_{16}H_{17}Cl$, als farblose, schwach nach Orangen riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,892 bei 18°. Es zersetzt sich mit essigs. Kali unter Bildung von essigs. Capryl. Durch Behandlung der Chlorverbindungen von höherem Siedepunkt mit Natrium entsteht das zwischen 115 und 117° siedende *Caprylen*, $C_{16}H_{16}$, mit der Dampfdichte 4,17 (ber. 3,88).

Bildung zusammengesetzter Aether.

M. Berthelot und L. Péan de Saint-Gilles (1) haben die über Bildung und Zersetzung zusammengesetzter

(1) Ausführl. Ann. chim. phys. [3] LXV, 385; LXVI, 5; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 897, 913; vorläuf. Anz. Compt. rend. LIV, 1263; LV, 39, 210, 324; Instit. 1862, 123, 257; Rép. chim. pure IV, 325, 327, 369; J. pharm. [3] XLII, 100, 321, 391; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 408, 463; J. pr. Chem. LXXXVIII, 7. Berthelot (Ann. chim. phys. [3] LXVI, 110; Chem. Centr. 1863, 433) versuchte aufserdem die Entwickelung einer Theorie der Bildung der Aether von mathematischem Standpunkte.

Aether von Ihnen angestellten Versuche ausführlich beschrieben. Da die allgemeinsten Resultate dieser Untersuchungen schon im Jahresbericht für 1861, 591 nach vorläufigen Notizen mitgetheilt sind, so können wir hier auf die Versuche selbst, die kaum einen kürzeren Auszug gestatten, nur verweisen. Einzelne Beobachtungen (wie z. B. die über Darstellung von Aethal u. s. w.) sind an anderen Stellen dieses Berichts erwähnt.

R. J. Elliot (1) versuchte, jedoch ohne Resultat, die Darstellung der Methylselensäure auf dem von Fabian (2) für die Aethylverbindung befolgten Wege. Beim Mischen von Methylalkohol mit Selensäure trat so vollständige Zersetzung ein, dafs alles Selen ausgefällt wurde. Methylalkohol.

Nach C. Lea (3) erhält man salpeters. Methyl leicht in folgender Weise: Man löst 40 Grm. salpeters. Harnstoff in 200 CC. reinem Holzgeist, fügt 150 CC. reine (mit Eisenvitriol keine Färbung erzeugende) Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. zu und destillirt auf $^1/_3$ ab. Diefs wird noch zweimal wiederholt, indem man den Rückstand zuerst mit 170 CC. Holzgeist und 130 CC. Salpetersäure, dann mit 150 CC. Holzgeist, 110 CC. Salpetersäure und 10 Grm. salpeters. Harnstoff vermischt. Das Destillat wird mit Kochsalzlösung, dann mit verdünntem kohlens. Natron gewaschen. 420 Grm. Holzgeist liefern so 300 Grm. rohes salpeters. Methyl. Blausäure läfst sich in dem Destillat nicht nachweisen. Bei der Destillation einer Mischung von Schwefelsäure, Holzgeist und Salpeter trat eine heftige Explosion ein. Salpeters. Methyl.

(1) Inaugural-Dissertation: „On the magnetic combinations, with some observations on the action of selenic acid on methylalkohol"; Göttingen 1862. — (2) Jahresber. f. 1861, 571. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 227; Chem. News V, 310; J. pr. Chem. LXXXVIII, 309.

Chloroform. A. Geuther (1) giebt an unter Bezug auf die frühere Mittheilung (2) wonach unreines, Chlorelayl enthaltendes Chloroform mit alkoholischer Kalilösung die Verbindung C_4H_3Cl entwickele, dafs auch reines Chloroform ein Gas erzeuge, und zwar um so reichlicher, je wässeriger die alkoholische Kalilösung ist. Das Gas ist Kohlenoxydgas; es brennt nur grün, wenn es nicht durch Wasser gewaschen ist. Das Chloroform verhält sich demnach gegen Kali ähnlich wie das Bromoform (3) und nach Geuther spricht diese Bildung von Kohlenoxyd für die dem Chloroform beizulegende Formel C_2Cl_2, ClH.

Nach E. Hardy (4) zersetzt sich Chloroform durch Natrium bei Gegenwart einer kleinen Menge von Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol oder Aceton unter lebhafter Gasentwickelung und unter Bildung brauner unkrystallisirbarer Körper, welche den Ulminsubstanzen verwandt sind. Bei Anwendung von Aethyl- und Amylalkohol oder Aceton entwickelt sich ein Gemenge von Wasserstoff, Sumpfgas und Kohlenoxyd, mit Methylalkohol nur Wasserstoff und Kohlenoxyd. Hardy vermuthet aufserdem die Anwesenheit und Existenz von freiem Formylen, C_2H. Für die Zersetzung des Chloroforms (5) mit Natrium und Aethylalkohol giebt Er die Gleichung : $4 C_2HCl_3 + 6 C_4H_6O_2 + 11 Na = C_{12}H_9ClO_4 + C_{12}H_8NaClO_4 + 2 C_2H_4 + 2 C_2O_2 + H_{15} + 10 NaCl$. Die dabei entstehende *Chloräthulminsäure*, $C_{12}H_9ClO_4$, ist bei 110° getrocknet rothbraun, unkrystallisirbar, in der Wärme erweichend, aromatisch

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 121; Götting. Anz. 1862, 238; Chem. Centr. 1862, 783. — (2) Jahresber. f. 1854, 549. — (3) Jahresber. f. 1855, 600. — (4) Compt. rend. LIV, 470; Instit. 1862, 77; Bull. soc. chim. 1862, 29; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 344; J. pr. Chem. LXXXVI, 125; Chem. Centr. 1862, 672; ausführl. Ann. chim. phys. [3] LXV, 340. — (5) Da das Chloroform nur bei Anwesenheit eines Alkohols u. s. w., aber nicht wenn es rein ist, mit Natrium Gas entwickelt, so betrachtet Hardy (Rép. chim. appliquée IV, 85) dieses Verhalten als ein Mittel zur Erkennung seiner Reinheit.

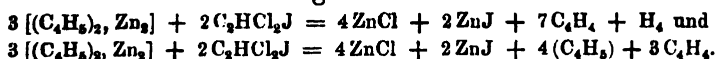
riechend und löslich in Aether. Sie ist einbasisch und wird durch Metallsalze gefällt. Das gleichzeitig mit der Säure entstehende Natronsalz, $C_{12}H_8NaClO_4$, ist schwarz, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Das Silbersalz, $C_{12}H_8AgClO_4$, ist ein schwarzes Pulver. Beim Kochen mit Kali zerfällt die Chloräthulminsäure nach der Gleichung $2C_{12}H_9ClO_4 + 2KHO_2 = 2KCl + C_{12}H_{10}O_4 + C_{12}H_{10}O_8$, in zwei Säuren (Aethulminsäure und Bioxyäthulminsäure), welche aus der braunen Lösung durch Schwefelsäure als voluminöser, dem Eisenoxydhydrat ähnlicher Niederschlag gefällt werden. Die zweibasische *Aethulminsäure*, $C_{12}H_{10}O_4$, ist ein schwarzes, in Alkohol und Aether lösliches, das Silbersalz, $C_{12}H_8Ag_2O_4$, ein braungelbes Pulver. In der Säure sind 1, 2 oder 3 At. Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Untersalpetersäure ersetzbar. Hardy giebt die Namen und Formeln für acht solcher Substitutionsproducte. Eins derselben, die Bibromäthulminsäure, $C_{12}H_8Br_2O_4$, zerfällt mit Schwefelsäure bei 60° nach der Gleichung $C_{12}H_8Br_2O_4 = C_2O_4 + C_{10}H_8Br_2$, in Kohlensäure und in *Brommethulmen*, $C_{10}H_8Br_2$, welches sich als braungelbe, kaum in Alkohol, aber in Aether lösliche Substanz abscheidet. Es verwandelt sich mit rauchender Salpetersäure in blafsgelbes, durch Wasser fällbares *Nitrobrommethulmen*, $C_{12}H_8(NO_4)Br$ und mit siedender Kalilauge in schwarzes, in Säuren und in Alkohol unlösliches, in Aether lösliches *Brommethulmen*, $C_{12}H_7Br$. Aus Chloräthulminsäure entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäure unter Gasentwickelung durch Wasser fällbares *Chlormethulmen*, $C_{10}H_8Cl_2$. Die *Bioxyäthulminsäure*, $C_{12}H_{10}O_8$, setzt sich aus der alkoholischen Lösung als schwarze, amorphe, glänzende Masse ab; sie soll auch durch directe Aufnahme von Sauerstoff aus der Aethulminsäure entstehen. Mit überschüssigem Brom verwandelt sie sich in dunkelgelbe, in Alkohol lösliche *Bioxybromäthulminsäure*, $C_{12}H_9BrO_8$, und diese geht durch Kochen mit Kali in schwarze, in Wasser und Aether unlösliche, in Alkohol lösliche und

Chloroform.

Chloroform. mit der Cellulose isomere *Trioxyäthulminsäure*, $C_{12}H_{10}O_{10}$, über. Aus dieser entsteht durch Brom wieder rückwärts die substituirte Form der Bioxyäthulminsäure. — Für die Zersetzung des Chloroforms durch Natrium bei Gegenwart von Methylalkohol giebt Hardy die Gleichung: $6\,C_2HCl_3 + 6\,C_2H_4O_2 + 17\,Na = C_{10}H_7ClO_4 + C_{10}H_6NaClO_4 + 2\,C_2O_2 + H_{17} + 16\,NaCl$. Die dabei neben dem Natronsalz entstehende *Chlormethulminsäure*, $C_{10}H_7ClO_4$, ist schwarz, halbflüssig, penetrant riechend und in Aether löslich. Sie spaltet sich mit Kali, analog der Chloräthulminsäure, in *Methulminsäure*, $C_{10}H_8O_4$, und in *Bioxymethulminsäure*, $C_{10}H_8O_8$. Die Methulminsäure ist dunkelgelb, löslich in Aether, unkrystallisirbar. Die daraus durch Einwirkung von Brom entstehende schwarze, halbflüssige *Bibromomethulminsäure*, $C_{10}H_6Br_2O_4$, zerfällt mit Schwefelsäure bei 60° unter Entwickelung von Kohlensäure in *Bromhypomethulmen*, $C_8H_6Br_2$, einen gelbbraunen, festen, in Aether löslichen Körper. Die Bioxymethulminsäure ist schwarz, unkrystallisirbar, unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. — Durch Einwirkung von Natrium auf Chloroform bei Gegenwart von Amylalkohol entsteht schwer rein zu erhaltende *Chloramylulminsäure*, welche sich in Aether löst und mit Kali gekocht in *Amylulminsäure*, $C_{18}H_{16}O_4$ und in *Bioxyamylulminsäure*, $C_{18}H_{16}O_8$, zerfällt. Beide Säuren sind löslich in Alkohol und Aether und nicht von einander zu trennen. Durch Behandlung von Chloramylulminsäure mit überschüssigem Brom entsteht *Bibromamylulminsäure*, $C_{18}H_{14}Br_2O_4$, als braune, klebrige Substanz; beim Kochen mit Salpetersäure und Schwefelsäure verwandelt sich diese in *Bromnitroamylulminsäure*, $C_{18}H_{14}Br(NO_4)O_4$, und mit Schwefelsäure gelinde erwärmt, unter Austreten von Kohlensäure in *Brombutylulmen*, $C_{16}H_{14}Br_2$. In der Abhandlung Hardy's fehlen leider die analytischen Beweisstücke für die Richtigkeit der Formeln der vielen von ihm kurz beschriebenen unkrystallisirbaren Körper.

Chlorjodoform.

A. Borodine (1) hat das Verhalten des Chlorjodoforms zu Zinkäthyl untersucht. Er bereitet das Chlorjodoform, C_2HCl_2J, durch Destillation eines vollkommen trockenen Gemenges von 2 Aeq. Quecksilberchlorid mit 1 Aeq. Jodoform unter Anwendung von höchstens 30 bis 40 Grm. des letzteren. Das rohe Product wird nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium durch Schütteln mit Quecksilber entfärbt und im Kohlensäurestrom destillirt. Es ist eine farblose, aber an der Luft Jod abscheidende, dem Chloroform ähnlich schmeckende, zum Husten reizende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 2,454 bei 0^0 und 2,403 bei $21^0,5$. Es siedet bei 131^0, löst sich nur wenig in Wasser, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether; durch wässerige Kalilauge wird es langsam, durch alkoholische augenblicklich in Chlorkalium, Jodkalium und ameisens. Kali zersetzt. Läſst man das Chlorjodoform, um die Einwirkung zu mäſsigen, tropfenweise in eine abgekühlte ätherische Lösung von Zinkäthyl flieſsen, so wird es vollkommen zersetzt unter Bildung von Chlor- und Jodzink und eines Gasgemenges, welches hauptsächlich aus Aethylen besteht; der von Brom nicht absorbirbare Antheil scheint ein Gemenge von Aethyl mit Wasserstoff zu sein. Zur Erklärung der Bildung des Aethylens giebt Borodine die Gleichungen :


$3\,[(C_4H_5)_2, Zn_2] + 2\,C_2HCl_2J = 4\,ZnCl + 2\,ZnJ + 7\,C_4H_4 + H_4$ und
$3\,[(C_4H_5)_2, Zn_2] + 2\,C_2HCl_2J = 4\,ZnCl + 2\,ZnJ + 4\,(C_4H_5) + 3\,C_4H_4$.

Er nimmt an, daſs das Zinkäthyl zum gröſseren Theil in Chlorzink, Jodzink, Aethylen und Wasserstoff zerfalle und daſs letzterer sich mit dem Rest des Chlorjodoforms C_2H verbinde und als Aethylen auftrete, da das Methylen, wie Butlerow (2) zeigte, als solches nicht existiren kann. Propylen erzeugt sich dabei nicht.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 516; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 239; Nuovo Cimento XV, 316; Rép. chim. pure IV, 431; Chem. Centr. 1863, 153. — (2) Jahresber. f. 1859, 474.

Aethylverbindungen. Alkohol.

Bringt man nach Wurtz (1) eine verdünnte wässerige Lösung von Aldehyd mit Natriumamalgam in Berührung, so wird ein Theil des Aldehyds durch das entstehende Natron verharzt, ein anderer Theil verwandelt sich, wie Aethylenoxyd (siehe dieses), durch directe Aufnahme von Wasserstoff in Alkohol. Durch Behandlung von Aldehyd (oder Aethylenoxyd) mit Zink, Eisen und Schwefelsäure (oder Salzsäure) entsteht dagegen kein Alkohol oder höchstens Spuren desselben. Wurtz hegt die Vermuthung, die Verschiedenheit des Erfolgs möge davon abhängen, dafs 1 At. der beiden Metalle (Zn = 64, Fe = 56) H_2 ausscheide, welches als freier Wasserstoff sich entwickele, während 1 At. Natrium (Na = 23) H ausscheide, welches sich entweder mit H zu freiem Wasserstoff oder mit einem Körper verbinden könne, der Anziehung zu Wasserstoff habe.

Zur Darstellung von absolutem Alkohol behandeln Berthelot und Péan de Saint-Gilles (2) den käuflichen Alkohol zuerst mit Aetzkalk, dann mit wasserfreiem Baryt, bis die überstehende Flüssigkeit, als Zeichen dafs sich etwas Baryt gelöst hat, eine gelbe Farbe annimmt. Die abgegossene Lösung wird alsdann im Wasserbad rectificirt und das Destillat in gut getrockneten Gefäfsen aufgefangen.

Nach Versuchen von W. Antoni (3) nimmt Alkohol von 80 pC. Tralles, wenn derselbe mehrere Wochen in Rindsblasen einer + 12°,5 nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt wird, an Stärke ab.

Aether.

A. Lieben und A. Bauer (4) haben in der Absicht, in dem Aethyl ein At. Wasserstoff durch ein Alkohol-

(1) Compt. rend. LIV, 915; Instit. 1862, 158; Rép. chim. pure IV, 226; Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 140; J. pr. Chem. LXXXVI, 436; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 321; N. Arch. ph. nat. XIV, 285. — (2) Instit. 1862, 109. — (3) Arch. Pharm. [2] CXII, 129. — (4) Wien. Acad. Ber. 1862, 10. April; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 130; Ann. chim. phys. [3] LXVI, 497; Bull. soc. chim. 1862, 50; Rép. chim. pure V, 28; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 309; Chem. Centr. 1863, 245.

radical zu ersetzen, die Einwirkung des Zinkäthyls und Zinkmethyls auf den Monochloräther, $\left.\begin{matrix}C_4H_4Cl\\C_4H_4Cl\end{matrix}\right\}O_2$ (den man nach Lieben (1) leicht durch Einwirkuug von trockenem Chlor auf gut abgekühlten Aether erhält), untersucht. Bei der heftigen Einwirkung beider Körper läfst man am besten den Monochloräther tropfenweise in eine, auf — 15⁰ erkältete ätherische Lösung des Zinkäthyls einfliefsen. Nach beendeter Reaction bewirken die zufliefsenden Tropfen kein Zischen mehr und bei einiger Vorsicht und genügender Abkühlung ist das Product farblos. Auf 2 Mol. des Aethers verbraucht man 1 Mol. Zinkäthyl; von letzterem fügt man einen kleinen Ueberschufs zu, um reinere Producte zu erzielen. Man schüttelt nun die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser und rectificirt die obere mit Wasser gewaschene und getrocknete Schichte. Die Hauptmenge des Destillats, welche zwischen 130 und 150⁰ übergeht, wird im Wasserbad einige Stunden mit alkoholischer Kalilösung erhitzt und dann die mit Wasser geschiedene Flüssigkeit nochmals destillirt. Der bei 137⁰ übergehende Antheil ist ein aromatisch riechendes, wasserklares, in Wasser unlösliches, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbares Liquidum, dessen Zusammensetzung und Dampfdichte (gef. 4,8; ber. 4,71) der Formel $C_{12}H_{13}ClO_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4, & C_4H_5\\C_4H_4, & Cl\end{matrix}\right\}O_2$ entspricht. Das spec. Gew. ist bei 0⁰ = 0,9735. Die Verbindung entsteht demnach entsprechend der Gleichung: $2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_4Cl\\C_4H_4Cl\end{matrix}\right\}O_2\right) + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Zn_2 = Zn_2Cl_2 + 2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_4, & C_4H_5\\C_4H_4, & Cl\end{matrix}\right\}O_2\right)$. — Durch Einwirkung von Zinkmethyl auf den Monochloräther erhält man in derselben Weise eine bei 117 bis 118⁰ siedende Flüssigkeit von der Formel $C_{10}H_{11}ClO_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4, & C_2H_3\\C_4H_4, & Cl\end{matrix}\right\}O_2$. Als Dampfdichte wurde

Aether.

(1) Jahresber. f. 1859, 446.

gefunden 4,36 (ber. 4,23); das spec. Gew. ist bei 0° = 0,9842. — Zinkäthyl und Zinkmethyl entziehen demnach unter den angegebenen Umständen dem Monochloräther nur die Hälfte seines Chlorgehalts. Der Ersatz der anderen Hälfte findet erst dann statt, wenn man reines Zinkäthyl in einer Röhre mit der vorstehend beschriebenen Verbindung, $C_{12}H_{13}ClO_2$, einige Stunden auf 120 bis 140° erhitzt. Es setzt sich Chlorzink ab und die mit Wasser abgeschiedene Flüssigkeit besitzt in dem bei 114 bis 130° destillirenden Antheil eine der Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_4, C_4H_5\\C_4H_4, C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ entsprechende Zusammensetzung.

Jodäthyl. Jodäthyl zerfällt, nach Geuther (1), beim allmäligen Zufügen einer äquivalenten Menge von Chlorjod nach der Gleichung $C_4H_5J + JCl = C_4H_5Cl + J_2$, unter heftiger Einwirkung in Chloräthyl, welches sich entwickelt, und in zurückbleibendes Jod.

Boräthyl. E. Frankland (2) hat die schon im Jahresber. f. 1860, 386 erwähnten Untersuchungen über das Boräthyl (3) vervollständigt und auch auf das Bormethyl ausgedehnt. Erhitzt man Boräthyl mit starker Salzsäure über Quecksilber auf 99°, so entwickelt sich langsam eine beträchtliche Menge Aethylwasserstoff, entsprechend der Gleichung :

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 123; J. pr. Chem. LXXXVIII, 121; Chem. Centr. 1862, 798. — (2) Chem. Soc. J. XV, 383; Lond. R. Soc. Proc. XII, 123; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 129; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 673, 705; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVII, 224; LXXXIX, 38; Chem. Centr. 1863, 1; Ann. chim. phys. [3] LXVII, 87; Rép. chim. pure V, 89. — (3) Das zur Darstellung des Boräthyls dienende bors. Aethyl erhält man nach Frankland in folgender Weise : Man erhitzt 3 Pfd. eines Gemenges von 2 Th. entwässertem Borax und 3 Th. äthylschwefels. Kali im Papin'schen Digestor im Sandbad, so lange flüchtige Producte übergehen, behandelt das von mehreren Operationen herrührende rohe Destillat mit Chlorcalcium und unterwirft die obere Schicht der fractionirten Destillation. Der zwischen 118 bis 125° übergehende Antheil ist das bors. Aethyl. In der Retorte bleibt eine dicke ölartige Flüssigkeit, wahrscheinlich ein an Aethyl ärmerer Aether der Borsäure.

$B(C_4H_5)_3 + HCl = B(C_4H_5)_2Cl + C_4H_6$. Mit Wasser tritt unter denselben Umständen, jedoch nur sehr langsam, eine ähnliche Zersetzung ein. Die Verbindung $B(C_4H_5)_2Cl$ (*boric chlorethid*) läfst sich wegen der Langsamkeit der Zersetzung nur in geringer Menge darstellen. Durch starke Flufssäure in der Kälte, durch concentrirte Schwefelsäure bei 99°, sowie durch Natrium wird das Boräthyl kaum verändert. Mit Ammoniakgas bildet es unter heftiger Einwirkung eine ölartige, aromatisch riechende Flüssigkeit, $B(C_4H_5)_3$, NH_3, welche sich nur im leeren Raum destilliren läfst, an der Luft sich kaum verändert, mit Säuren aber sich unter Abscheidung von Boräthyl zersetzt. Vermischt man eine starke ätherische Lösung von Zinkmethyl mit bors. Aethyl bei guter Abkühlung und leitet dann in einer Atmosphäre von Stickgas das bei gelindem Erwärmen sich entwickelnde Gas zuerst in eine stark erkältete Flasche (zur Verdichtung von Aether- und Zinkmethyldampf), sodann in concentrirtes Ammoniak, so bildet sich die Ammoniakverbindung des Bormethyls als oben aufschwimmende Flüssigkeit. Aus letzterem erhält man das *Bormethyl*, $B(C_2H_3)_3$, durch Zersetzung mittelst verdünnter Schwefelsäure in einem mit Stickgas gefüllten Gasentwickelungsapparate und Auffangen des durch Schwefelsäure getrockneten Gases über Quecksilber. Die der Gleichung $2[B(C_4H_5O_2)_3] + 3[Zn_2(C_2H_3)_2] = 2B(C_2H_3)_3 + 6ZnC_4H_5O_2$ entsprechende Bildung des Bormethyls zeigt auf das Deutlichste, dafs auch das Boräthyl durch Substitution des Sauerstoffs der Borsäure durch Aethyl entsteht. Das Bormethyl ist ein farbloses, unerträglich riechendes, die Augen heftig zu Thränen reizendes Gas von dem spec. Gew. 1,93137. Es verdichtet sich nicht bei −16°, wohl aber bei 10° unter dem Druck von 3 Atmosphären zu einer leichtbeweglichen Flüssigkeit. Es ist nur wenig löslich in Wasser, aber leichtlöslich in Alkohol und in Aether. An der Luft entzündet es sich von selbst und verbrennt mit glänzend grüner, stark rufsender Flamme. Tritt das Gas

Boräthyl.

Boräthyl. durch eine $^{1}/_{10}$ Zoll weite Röhre in die Luft, so erzeugen 2 bis 3 Cubikzoll schon so viel Rauch, daſs ein groſses Zimmer mit groſsen Flocken kohliger Materie erfüllt wird. Vermischt man das Gas rasch mit Luft oder Sauerstoff, so explodirt es mit groſser Heftigkeit. Bormethyl wie Boräthyl zeigen in Berührung mit Luft zwei verschiedene Arten freiwilliger Verbrennung. Beim langsamen Austreten aus einer Glasröhre verbrennen sie mit leckender, im Tageslicht nicht sichtbarer Flamme, deren Temperatur so niedrig ist, daſs man den Finger einige Zeit hineinhalten kann. Unter theilweiser Oxydation entstehen hierbei die Producte, welchen das Boräthyl und -methyl den eigenthümlichen scharfen Geruch verdankt. Bei raschem Eintreten in die Luft entsteht die oben erwähnte grüne heiſse Flamme. Stickoxyd und Jod wirken auf Bormethyl nicht ein; Chromsäure wird davon reducirt. Leitet man Bormethyl durch Wasser zu Chlorgas, so verbrennt jede Blase explosionsartig unter Abscheidung von Kohle. Vermischt man gleiche Vol. trockenes Ammoniak und Bormethyl, so verdichtet sich *Bormethylammoniak*, $B(C_2H_3)_3, NH_3$, als weiſse, flüchtige, krystallinische Verbindung, von caustisch bitterem Geschmack und eigenthümlichem Geruch. Dasselbe entsteht auch beim Einleiten von Bormethyl in wässeriges Ammoniak als leichte, über Schwefelsäure erstarrende Flüssigkeit. Sie krystallisirt aus Aether in baumartig verwachsenen Krystallen, welche sich an der Luft rasch verflüchtigen, bei 56° schmelzen, bei etwa 110° sieden und in einem Luft- oder Kohlensäurestrom bei mäſsiger Wärme sublimiren. Aus der Dampfdichte (gef. 1,25) ergiebt sich, daſs gleiche Vol. Ammoniak und Bormethyl ohne Verdichtung zu der Verbindung zusammentreten. Es ist schwer, durch Versuche zu entscheiden, ob diese abnorme Condensation, wie beim Salmiak, auf einer Zersetzung im Moment der Dampfbildung beruht. Das Bormethyl verbindet sich auch mit Anilin, aber nicht mit Phosphorwasserstoff. Mit Bormethyl gesättigtes wässeriges

Kali trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, deren Zusammensetzung entfernt der Formel $B(C_2H_3)_3$, KO entspricht. Dieselbe entsteht auch durch Zersetzung von überschüssigem Bormethylammoniak mit alkoholischer Kalilauge und Verdampfen im leeren Raum. Mit Natron, Baryt und Kalk bilden sich ähnliche, in Wasser leicht lösliche, alkalisch reagirende Körper.

Zur Darstellung von Zinkäthyl empfehlen R. Rieth und F. Beilstein (1) das folgende Verfahren. Man bereitet sich zunächst eine Legirung von Natrium und Zink, indem man 4 Th. Zink im hessischen Tiegel bis zu seiner lebhaften Destillation erhitzt und dann erst 1 Th. Natrium zufügt. Die beiden Metalle verbinden sich nicht, wenn das Zink nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt ist. 1 Th. der gepulverten Legirung (die sich in verschlossenem Gefäfs unverändert aufbewahren läfst) wird in einem Kolben mit $1^1/_2$ Th. Jodäthyl übergossen. Der Kolben ist mittelst eines doppelt durchbohrten Korks einerseits mit einem aufwärts gehenden Kühler (dessen anderes Ende durch eine in Quecksilber tauchende Röhre verschlossen ist), andererseits mit einem Kohlensäureentwickelungsapparat verbunden. Nachdem der Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, verschliefst man das Zuleitungsrohr derselben und erwärmt den Kolben gelinde im Wasserbad, wo nach einigen Stunden die Reaction beendet ist. Das gebildete Zinkäthyl wird dann in einer Atmosphäre von Kohlensäure abdestillirt. Die Ausbeute entspricht fast der theoretischen Menge, obwohl während der ganzen Operation Gase durch das Quecksilber entweichen, welche viel Aethylen enthalten.

Zinkäthyl.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 245; im Ausz. Ann. chim. phys. [3] LXVII, 96; Rép. chim. pure V, 88; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 488; Chem. Centr. 1862, 786.

Zinnäthyl. A. Strecker (1) hat nachgewiesen, dafs das Stannäthyl, wie Er schon früher (2) vermuthete, krystallinische Oxyjodide und Oxychloride bildet, welche in ihren Eigenschaften mit den von Löwig (3) beschriebenen Methylen- und Aethylenstannäthylverbindungen übereinstimmen. Fällt man $^3/_4$ einer alkoholischen Lösung von Jodstannäthyl mit Ammoniak und digerirt den ausgewaschenen Niederschlag mit dem letzten Viertel, so erhält man beim Verdunsten der Lösung das Oxyjodid $Sn_4(C_4H_5)_4JO_3$ in farblosen spiefsigen Krystallen. Die nämliche Verbindung scheidet sich ab, wenn eine nicht zu concentrirte warme Lösung von Jodstannäthyl tropfenweise bis zur beginnenden Trübung mit Ammoniak versetzt wird. In analoger Weise erhält man mit Chlorstannäthyl das Stannäthyloxychlorid, Sn_2Ae_2ClO, in weifsen Blättchen. Vermischt man letzteres bis zur Ausfällung des Chlors mit salpeters. Silber, so erhält man aus dem Filtrat Krystalle des in Wasser fast unlöslichen Salzes $Sn_2Ae_2O_2$, NHO_6. Stannäthyloxyd, $Sn_2Ae_2O_2$, löst sich in schwefels. Stannsesquiäthyloxyd unter Bildung eines farblosen, in Wasser schwer löslichen Salzes, dessen Zusammensetzung der Formel $SnAeO + Sn_2Ae_3O, SO_3$ entspricht. Die Bildung der Oxyjodide und Oxychloride erklärt sich bei dem Löwig'schen Verfahren aus dem unvollständigen Abschlufs der Luft. Bezüglich der von Kekulé (4) angedeuteten Möglichkeit der Existenz der Löwig'schen Verbindungen hebt Strecker hervor, dafs die von Frankland (5) dargestellte ölartige Verbindung nicht, wie Kekulé annimmt, mit dem krystallinischen Methylenstannäthyljodid (Stannäthyloxyjodid) identisch sei.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 365; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 795; Rép. chim. pure V, 137. — (2) Jahresber. f. 1858, 387. — (3) Jahresber. f. 1852, 577. — (4) Jahresber. f. 1861, 563. — (5) Jahresber. f. 1859, 412.

Nach J. Persoz (1) erhält man leicht salpeters. Aethyl, wenn man reine, höchst concentrirte farblose Salpetersäure (etwa 20 Grm.) in einer Platinschale mittelst einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gut abkühlt und dann mittelst einer ausgezogenen Pipette tropfenweise absoluten Alkohol (10 Grm.) unter beständigem Umrühren zufliefsen läfst. Der Aether ist gebildet, wenn die Säure mit dem Alkohol gemischt ist. Man wirft alsdann ein Stück Eis in die Mischung, wodurch die Säure ohne Wärmeentwickelung verdünnt wird. Tritt bei zu raschem Zutröpfeln des Alkohols eine Oxydation ein, unter wenn auch schwacher Entwickelung rother Dämpfe, so läfst man sogleich ein Stück Eis in die Flüssigkeit fallen (um den schon gebildeten Aether zu retten) und wiederholt die Operation. Salpeters. Aethyl.

Bezüglich der, schon im Jahresber. f. 1861, 596 erwähnten Darstellungsweise des salpeters. Aethyls theilt C. Lea (2) nachträglich mit, dafs man bei Quantitäten von $^1/_2$ Liter oder mehr am besten den Harnstoff zuerst in dem heifsen Alkohol löse und dann die Salpetersäure zufüge. Aus 480 Grm. Alkohol erhält man 231 Grm. salpeters. Aethyl. Mit Essigsäure und Eisen erwärmt zersetzt sich das salpeters. Aethyl nach und nach in Stickgas, etwas salpetrigs. Aethyl und in Ammoniak. Eine Aethylbase entsteht dabei nicht. Natrium bewirkt keine Reduction des salpeters. Aethyls, es behält darin stundenlang seinen metallischen Glanz.

H. E. Roscoe (3) hat im Anschlufs an seine Untersuchung der Ueberchlorsäure (4) auch den von Hare Ueberchlors. Aethyl.

(1) Compt. rend. LV, 572; Rép. chim. pure V, 80; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 224; J. pr. Chem. LXXXVIII, 503; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 640; Chem. Centr. 1863, 96. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 86; Chem. News V, 158; Chem. Centr. 1862, 606. — (3) Chem. Soc. J. XV, 213; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 124; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 599; Chem. Centr. 1862, 881; Rép. chim pure V, 136; Ann. chim. phys. [3] LXIX, 111. — (4) Jahresber. f. 1861, 144.

Ueberchlors. Aethyl. und Boyle (1) schon dargestellten Aethyläther der Ueberchlorsäure untersucht. Diese Verbindung läfst sich nicht erhalten durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine alkoholische Lösung von überchlors. Silber, sofern dieselbe mit Alkohol selbst bei — 10° in Ueberchlorsäure und in gewöhnlichen Aether zerfällt. Beim Zusammenbringen von Ueberchlorsäure mit Alkohol oder Aether tritt in der Regel eine heftige Explosion ein. Man erhält den Ueberchlorsäureäther am besten durch Destillation einer innigen Mischung von 10 Grm. ätherschwefels. Baryt mit 10 Grm. überchlors. Baryt im Oelbade. Der abwärts gebogene Hals der kleinen Retorte taucht in eine nur wenig Wasser enthaltende Proberöhre. Zwischen 140 und 160° gehen etwa 2 CC. einer öligen, in Wasser untersinkenden Flüssigkeit über; bei 170° kommen weifse Dämpfe der Ueberchlorsäure. Das ölige Destillat ist nach mehrmaligem Waschen mit Wasser der reine Ueberchlorsäureäther, entsprechend der Formel $Cl(C_4H_5)O_8$. Derselbe explodirt im trockenen Zustande beim Ausgiefsen aus einem Gefäfs in das andere, oder auch bei leisem Schütteln mit äufserster Heftigkeit, wefshalb die gröfste Vorsicht beim Arbeiten damit zu beobachten ist. In Berührung mit Wasser ist er weit beständiger und kann dann geschüttelt oder selbst destillirt werden, ohne dafs eine Explosion eintritt. Für den unter einer dünnen Wasserschichte befindlichen Aether wurde der Siedepunkt 74° beobachtet.

Acetal. Geuther (2) fand gemeinschaftlich mit Alsfeld in einer Flüssigkeit, welche bei der Destillation einer sehr grofsen Menge durch Kohle entfuselten Rohspiritus zwischen dem Alkohol und dem Fuselöl übergegangen war, neben Alkohol, Essigsäure, Essigäther und viel Aldehyd auch Acetal, $C_4H_4O_2\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$. Bei Versuchen über die Bil-

(1) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 759. — (2) Nachrichten der Univ. und der k. Gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen 1862, 528; Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 62.

dung dieses Körpers ergab sich, dafs derselbe beim Erhitzen von Aldehyd mit 3 Vol. absolutem Alkohol auf 100°, in gröfserer Menge aber in derselben Mischung bei Zusatz von 1/2 Vol. Eisessig entstehe. Auch in einem Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure mit 6 Vol. Alkohol und 2 Vol. Aldehyd, oder von 1 Vol. concentrirter Salzsäure, 4 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aldehyd bildet sich Acetal, jedoch in geringerer Menge als bei Anwendung von Essigsäure. Beim Erhitzen von Aldehyd mit Essigäther tritt keine Acetalbildung ein.

Aethylsulfür.

E. Baudrimont (1) empfiehlt zur Darstellung des Schwefeläthyls und anderer verwandter Schwefelverbindungen die Anwendung des Jodäthyls statt des flüchtigeren und weniger leicht zersetzbaren Chloräthyls. Vermischt man eine alkoholische Lösung von 100 Grm. Einfach-Schwefelkalium nach und nach und unter Abkühlung mit 200 Grm. Jodäthyl und destillirt im Wasserbade, so erhält man in kurzer Zeit etwa 50 Grm. reines Aethylsulfür, $C_8H_{10}S_2$.

Aethyl- und Acetylbisulfid.

A. Kekulé und E. Linnemann (2) haben das Verhalten des Jods gegen Natriummercaptid und thiacets. Salze untersucht, von der Vorstellung ausgehend, dafs bei der Einwirkung des Jods auf metallhaltige Schwefelverbindungen in den Fällen, in welchen der Schwefel dem Typus zugehört (also bei Kohlenstoffverbindungen dann, wenn der Schwefel durch die Hälfte seiner Affinität direct mit dem Kohlenstoff verbunden ist), zwei Mol. der Schwefelverbindung sich unter Austritt von 2 At. Metall zu einem Mol. eines Bisulfids vereinigen. Beim allmäligen Eintragen von Jod in eine wässerige Lösung von Natriummercaptid bildet sich unter lebhafter Einwirkung eine öl-

(1) Compt. rend. LIV, 616; Bull. soc. chim. 1862, 14; J. pharm. [3] XLI, 272; Rép. chim. pure IV, 175; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 281; J. pr. Chem. LXXXVIII, 187; Chem. Centr. 1863, 191. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 273; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 520; Chem. Centr. 1862, 945; Instit. 1862, 149; Rép. chim. pure V, 140.

Aethyl- und Acetyl-bisulfid.

artige, auf der Salzlösung schwimmende Flüssigkeit, von der Zusammensetzung und dem Siedepunkt (151°) des Aethylbisulfids, $(C_4H_5)_2S_4$. Die Reinigung des Productes ist sehr leicht, wenn man etwas weniger Jod anwendet als zur vollständigen Zersetzung erforderlich ist. — Versetzt man die schwach saure Lösung eines thiacets. Salzes allmälig mit Jod, bis eine braune Färbung auftritt (die man durch etwas thiacets. Salz wieder wegnimmt), so bildet sich, entsprechend der Gleichung $2\,C_4H_3MO_2S_2 + J_2 = 2\,C_4H_3O_2, S_4 + 2\,MJ$, neben Jodmetall Acetylbisulfid, welches sich als gelbe Flüssigkeit ausscheidet. Man reinigt es durch Waschen mit kaltem Wasser, Trocknen über Chlorcalcium, Filtriren und Stehenlassen in der Kälte, wo es krystallinisch erstarrt. Den letzten Rest von beigemengtem Schwefel entfernt man durch Lösen der Krystalle in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff und Versetzen der gut abgekühlten Lösung mit etwas festem Acetylbisulfid, wo allmälig grofse farblose, schön ausgebildete Krystalle entstehen. Das reine Acetylbisulfid schmilzt bei 20°; es riecht eigenthümlich, nur wenig hepatisch, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Durch Wasser wird es in der Kälte allmälig, in der Siedehitze rasch in Schwefel und in Thiacetsäure zersetzt. Mit Alkalien zerfällt es sogleich; mit concentrirter Salpetersäure tritt sehr heftige Zersetzung ein; mit verdünnter Salpetersäure entsteht Schwefelsäure und Essigsäure. Bei der Destillation erhält man bei 93° Thiacetsäure und dann mit auf 160° steigendem Siedepunkt ein dunkel gefärbtes Destillat, welches in seinen Eigenschaften dem bei der Rectification der Thiacetsäure zuletzt übergehenden Antheil ähnlich ist. Bei der Einwirkung von Quecksilber auf Acetylbisulfid bildet sich schon unter 100° Schwefelmetall, jedoch gelingt die Entziehung des Schwefels nur unvollständig. — Beim Erhitzen von trockenem thiacets. Blei auf 150° entsteht nach der Gleichung $2\,C_4H_3PbO_2S_2 = (C_4H_3O_2)_2S_2 + Pb_2S_2$ neben Schwefelblei Thiacetsäure-

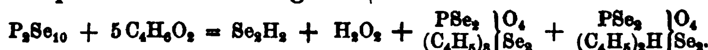
anhydrid. Kekulé und Linnemann schliefsen aus diesen Thatsachen, dafs die von Desains (1) und später von Debus (2) untersuchten, durch Einwirkung von Jod auf Salze der Xanthogensäure und Aethylmonosulfocarbonsäure entstehenden Verbindungen — das Debus'sche Aethylbioxysulfocarbonat, $C_4H_5O_2$, $2\,CS_2$ und das saure kohlens. Aethylbisulfuret, $C_4H_5S_2$, $2\,CO_2$, ebenfalls Bisulfide seien. Sie betrachten diese Körper und die ursprünglichen Säuren als Verwandte der unterschwefligen Säure und der Tetrathionsäure mit nachstehenden typischen Formeln :

Typus : $H_2O_2 + H_2S_2$.			Typus : $H_2O_2 + H_2S_4 + H_2O_2$.		
Unterschweflige Säure	*Aethylmonosulfocarbonsäure*	*Aethyldisulfocarbonsäure*	*Tetrathionsäure*	*Aethylmonosulfocarbonsulfid.*	*Aethyldisulfocarbonsulfid.*
$\begin{matrix}H\\S_2O_4''\\H\end{matrix}\begin{matrix}\}O_2\\ \\ \}S_2\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_4H_5\\C_2O_2''\\H\end{matrix}\begin{matrix}\}O_2\\ \\ \}S_2\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_4H_5\\C_2S_2''\\H\end{matrix}\begin{matrix}\}O_2\\ \\ \}S_2\end{matrix}$	$\begin{matrix}H\\S_2O_4''\\S_2O_4\\H\end{matrix}\begin{matrix}\}O_2\\ \}S_4\\ \\ \}O_2\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_4H_5\\C_2O_2''\\C_2O_2''\\C_4H_5\end{matrix}\begin{matrix}\}O_2\\ \}S_4\\ \\ \}O_2\end{matrix}$	$\begin{matrix}C_4H_5\\C_2S_2''\\C_2S_2''\\C_4H_5\end{matrix}\begin{matrix}\}O_2\\ \}S_4\\ \\ \}O_2\end{matrix}$

W. Bogen hat nach einer Mittheilung von L. Carius (3) die Einwirkung von Fünffach-Selenphosphor auf Alkohol untersucht. Man erhält den Selenphosphor durch Erwärmen von rothem Phosphor (1 Aeq.) mit Selen (5 Aeq.), beide sorgfältig getrocknet, bis zum Schmelzen im Kohlensäurestrom. Bei längerem Erwärmen erfolgt Sublimation von selenärmeren Verbindungen. Die dunkel rothbraune, glasige Masse wird nach dem Erkalten rasch gepulvert und vor Feuchtigkeit geschützt. In Berührung mit absolutem Alkohol entwickelt sie beim Erwärmen reichlich (wasserstoffhaltiges) Selenwasserstoffgas unter Abscheidung von etwas rothem Selen. Aus dem Filtrat scheidet Wasser *diselenophosphors. Aethyl*, $\left.\begin{matrix}PSe_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\Se_2\end{matrix}$, als dickflüssiges, öliges, röthliches Liquidum ab, welches schwach nach Selenwasserstoff riecht und sich beim Er- Diselenphosphors. Aethyl.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 674, 690, 700. — (2) Jahresber. f. 1849, 419. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 57; Chem. Centr. 1863, 64; Rép. chim. pure V, 185.

wärmen mit Wasser allmälig unter Abscheidung von Selen und Entwickelung von Selenwasserstoff zu einer sauren Flüssigkeit löst, welche mit Kupfer-, Blei-, Quecksilber- und Silbersalzen weifse, rasch schwarz werdende Fällungen giebt. Die Einwirkung des Selenphosphors auf Alkohol entspricht der Gleichung :



$$P_2Se_{10} + 5\,C_4H_6O_2 = Se_2H_2 + H_2O_2 + \left.\begin{matrix}PSe_2 \\ (C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4 \\ Se_2\end{matrix} + \left.\begin{matrix}PSe_2 \\ (C_4H_5)_2H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4 \\ Se_2\end{matrix}.$$

Die in dem Waschwasser enthaltene Diäthyldiselenophosphorsäure ist in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht rein darzustellen.

Propylalkohol.

A. Friedel (1) hat im Anschlufs an die Versuche von Wurtz über die Umwandlung von Aethylenoxyd und Aldehyd zu Alkohol und an seine eigenen über die Bildung von Benzylalkohol und Amylalkohol auch das Verhalten des Acetons zu Natriumamalgam untersucht. Das Resultat ist, dafs das Aceton, $C_6H_6O_2$, durch Wasserstoffaufnahme in einen mit dem Propylalkohol $\left.\begin{matrix}C_6H_7 \\ H\end{matrix}\right\}O_2$ identischen oder isomeren Alkohol und nicht, wie ebenfalls zu vermuthen war, in den gemischten Aether $\left.\begin{matrix}C_4H_5 \\ C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$ übergeht. Bei mehrtägiger Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Aceton und Wasser erzeugt sich eine oben aufschwimmende Flüssigkeit, deren Menge sich auf Zusatz von kohlens. Kali noch vermehrt. Dieselbe beginnt bei 80° zu sieden, ein grofser Theil destillirt zwischen 80 und 90°, viel weniger zwischen 90 und 100° und eine beträchtliche Menge einer zähen Flüssigkeit wieder bei 175° bis 185°. Der zwischen 80 und 90° übergehende Antheil ist ein Gemenge von Wasser, Aceton und dem Alkohol $C_6H_8O_2$. Das daraus mittelst Jod und

(1) Compt. rend. LV, 53; Instit. 1862, 238; Rép. chim. pure IV, 351; N. Arch. phys. nat. XIV, 409; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 324; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 460; Chem. Centr. 1862, 761; Chem. News VI, 148; J. pr. Chem. LXXXVI, 437.

Phosphor erhaltene Jodür siedet bei 90 bis 95⁰ und hat die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Propyljodürs C_6H_7J. Mit essigs. Silber verwandelt sich das letztere in einen bei 90 bis 93⁰ siedenden Aether von der Zusammensetzung des essigs. Propyls, $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$. Derselbe Aether erzeugt sich auch, wenn man das bei 80 bis 90⁰ siedende Product der Einwirkung des Natriumamalgams auf Aceton mit Schwefelsäure und essigs. Kali destillirt oder mit Essigsäure auf 130 bis 140⁰ erhitzt. Durch Erhitzen desselben mit Buttersäure auf 130⁰ erhält man bei 130⁰ siedendes butters. Propyl, $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$. Der Alkohol $C_6H_8O_2$ läfst sich mittelst Kali aus dem essigs. Aether abscheiden; einfacher erhält man ihn, wenn man die bei 80 bis 90⁰ siedende Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von zweifach-schwefligs. Natron schüttelt und dann die von den Krystallen abgegossene acetonfreie Flüssigkeit im leeren Raum oder bei einer Temperatur destillirt, durch welche die Acetonverbindung nicht zersetzt wird. Nach mehrmaliger Rectification über Baryt wird ein Theil des nun bei 84 bis 86⁰ siedenden Alkohols zur vollständigen Entwässerung mit Natrium behandelt und der Rest über die krystallisirte Natriumverbindung abdestillirt. Der so gereinigte Körper siedet dann bei 86 bis 88⁰. Berthelot fand diesen Alkohol in mehreren seiner Eigenschaften übereinstimmend mit dem Propylalkohol, Friedel beabsichtigt indessen, die Identität beider durch eine genauere Untersuchung zu ermitteln (1). Das oben erwähnte, Propylalkohol.

(1) H. Kolbe (Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 687; Chem. Centr. 1863, 268) vermuthet aus theoretischen Gründen, dafs der von Friedel aus Aceton durch Einwirkung von Natriumamalgam erhaltene Körper nicht der wahre Propylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}C_2O$, HO, sondern einfach methylirter Aethylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2O$, HO, sei, welcher als Oxydationsproduct

zwischen 175 und 185° übergehende Product ist identisch mit dem von Fittig aus Aceton und Natrium erhaltenen, von Städeler Pinakon genannten Körper, $C_{12}H_{14}O_4$ (1). Friedel betrachtet denselben nicht wie Städeler als ein Hydrat, sondern als das verdichtete Product der directen Verbindung von 2 Mol. Aceton mit 1 Mol. Wasserstoff. Es verhält sich in einer Beziehung wie ein Glycol, sofern es mit salzs. Gas eine chlorhaltige Flüssigkeit erzeugt, welche bei der Destillation sich unter Entwickelung von Salzsäure zersetzt und mit Kali in ein bei 110 bis 120° siedendes, campherartig riechendes Oel übergeht, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $C_{12}H_{12}O_2$ entspricht.

Propyljodür. Erlenmeyer (2) hat das Nähere angegeben über die schon im Jahresber. f. 1861, 667 erwähnte Gewinnung von Jodpropyl aus Glycerin und überschüssiger Jodwasserstoffsäure. Man unterwirft in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Hals bei guter Abkühlung ein Gemenge von 20 Grm. Glycerin und 250 Grm. Jodwasserstoff [von dem Siedepunkt 125° und dem spec. Gew. 1,66 (3)] einer raschen Destillation, bis keine öligen Tropfen mehr übergehen. Die gegen Ende sich entwickelnde Jodwasserstoffsäure fliefst bei guter Abkühlung der in den Retortenhals tau-

weder ein Aldehyd noch eine Säure, sondern nur Aceton liefern werde. In einer späteren Mittheilung zeigt Friedel (Rép. chim. pure V, 247), dafs bei der Behandlung des von ihm dargestellten Alkohols mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure neben wenig Essigsäure Aceton reproducirt wird. — (1) Jahresber. f. 1859, 346. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 43. — (3) Zur Darstellung von concentrirter Jodwasserstoffsäure behandelt Erlenmeyer eine Lösung von Jod in verdünnter Jodwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoff, bis bei stets erneutem Zusatz von Jod die Flüssigkeit das spec. Gew. 1,3 hat, wo keine Jodwasserstoffbildung mehr statt findet. Die durch Stehen geklärte Flüssigkeit wird filtrirt und der Destillation unterworfen, bis der Siedepunkt auf 125° gestiegen ist. Die so erhaltene Säure ist so concentrirt, dafs sie raucht.

chenden Röhre wieder in die Retorte zurück. Die untere schwarze Schicht des Destillats wird durch Schütteln mit saurem schwefligs. Natron entfärbt, mit Chlorcalcium getrocknet, mit Quecksilber geschüttelt (zur Entfernung von etwa vorhandenem Jodallyl) und rectificirt. Man erhält 34 bis 35 Grm. (statt 37). Der wässerige Theil des Destillats wird mit dem Retorteninhalt vereinigt und nach Zusatz von 2 Vol. Wasser und 50 Grm. Jod (wie S. 406 angegeben) in concentrirte, zu einer neuen Operation verwendbare Jodwasserstoffsäure verwandelt.

Jodallyl.

Dragendorff (1) empfiehlt zur Darstellung von Jodallyl, einer abgekühlten Mischung von 3 Th. möglichst wasserfreiem Glycerin mit 1 Th. amorphem Phosphor allmälig $8^1/_2$ Th. Jod zuzufügen. Man fängt zuerst die sich entwickelnde Jodwasserstoffsäure in Wasser auf und erhitzt dann stärker, wo bei etwa 100° das Jodallyl übergeht, welches durch Waschen mit alkalihaltigem Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren bei 101° rein erhalten wird.

Erhitzt man, nach A. Wurtz (2), ein Gemenge von 1 Mol. Zinkäthyl und 2 Mol. Jodallyl in verschlossenen Röhren auf 100°, so tritt eine heftige Einwirkung ein, indem sich Jodzink ausscheidet. Beim Oeffnen der erkalteten Röhre entwickelt sich viel Gas, während das Jodzink mit einer Flüssigkeit durchtränkt ist. Erwärmt man letztere nach dem Abdestilliren einige Tage in einem zugeschmolzenen Rohr mit Kalium und unterwirft sie sodann der fractionirten Destillation, so erhält man als Hauptproduct Allyl, dann zwischen 25 und 32° vorzugsweise Amylwasserstoff und zwischen 32 und 39° Amylen, gemengt

(1) Pharm. Zeitschr. f. Rufsland 1862, 25; Chem. Centr. 1862, 543. — (2) Compt. rend. LIV, 387; Rép. chim. pure IV, 171; Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 202; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 164; J. pr. Chem. LXXXVII, 54; Chem. Centr. 1862, 797.

Jodallyl. mit Amylwasserstoff. Man trennt beide durch Behandlung mit Brom und Destillation, wo der sich damit nicht verbindende Amylwasserstoff in niederer Temperatur, das Bromamylen aber gegen 175° übergeht. Das durch directe Addition nach der Gleichung $C_4H_5 + C_6H_5 = C_{10}H_{10}$ entstehende Amylen läfst sich danach als ein gemischtes Radical, als Aethylallyl betrachten. Der Amylwasserstoff könnte sich der Gleichung $2(C_4H_5, Zn) + 2(C_6H_5J) = 2ZnJ + C_{10}H_{12} + C_6H_4 + C_4H_4$ entsprechend bilden. Wurtz läfst es unentschieden, ob das zum Theil von Kupferchlorür absorbirt werdende Gas Allylen oder Acetylen enthält. Es bilden sich aufserdem noch andere Kohlenwasserstoffe, darunter einer von dem Siedepunkt 160° und der (annähernden) Zusammensetzung des Paramylens. Gebromtes Amylen, $C_{10}H_9Br$, wirkt nur schwierig auf Zinkäthyl ein, sofern sich auch nach 96stündigem Erhitzen auf 120 bis 130° nur wenig Bromzink und einige Tropfen einer bei 45° siedenden Flüssigkeit (wahrscheinlich regenerirtes Amylen) bilden.

Berthelot (1) erörtert, dafs der von Wurtz als Amylwasserstoff betrachtete Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ wohl nur mit dem Amylwasserstoff isomer und richtiger als Aethylpropyl zu betrachten sei, und der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ nicht als identisch, sondern nur als isomer mit dem Amylen, nämlich als Aethylallyl. Wurtz (2) verschiebt die Discussion dieser Fragen bis zur Beendigung seiner weiteren Versuche.

Amylalkohol. Nach G. C. Wittstein (3) löst sich bei 16°,5 1 Th. reiner Amylalkohol in 39 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,998. Umgekehrt mischt sich 1 Th.

(1) Compt. rend. LIV, 568; Instit. 1862, 90; J. pharm. [3] XLI, 283; Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 205; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 268; J. pr. Chem. LXXXVIII, 184. — (2) Compt. rend. LIV, 612; J. pr. Chem. LXXXVIII, 185. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 567.

Wasser bei 16°,5 mit 11,625 Th. Amylalkohol zu einer klaren Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,8350.

F. Gerhard (1) erhielt durch Destillation von 120 Grm. Amylalkohol mit 1500 Grm. Chlorkalk und 2500 Grm. Wasser und Fractionirung des übergegangenen Oels etwa 20 Grm. einer bei 62 bis 64° siedenden Flüssigkeit von 1,27 spec. Gew. Dieselbe lieferte nach der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure (wodurch ein mit dieser Säure sich bräunender Körper zerstört wurde) und dann mit weingeistiger Kalilauge (zur Entfernung von Chloroform), welches nach Schlagdenhauffen (2) durch Einwirkung von Chlorkalk auf Amylalkohol entsteht, eine bei 70° siedende, nach Chloroform riechende Flüssigkeit von 0,88 spec. Gew. und der Zusammensetzung des Butylchlorürs, C_8H_9Cl. Mit Chlorgas verwandelte sich dieselbe, wie auch das Amylchlorür, in Anderthalb-Chlorkohlenstoff. In dem Rückstand von der Destillation des Amylalkohols mit Chlorkalk wurde eine ölartige, gröfstentheils aus Buttersäure bestehende Säure nachgewiesen.

Zusammengesetzte Amyläther.

Um den aus Amylalkohol bereiteten zusammengesetzten Aethern den durch fractionirte Destillation allein nicht zu entfernenden Gehalt von Amylalkohol zu entziehen, schütteln Berthelot und Péan de Saint-Gilles (3) das Gemenge wiederholt mit Essigsäure, welche mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist. Die Essigsäure löst den Amylalkohol in allen Verhältnissen, aber nicht den neutralen Aether. Der letztere wird mit kohlens. Natron, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Zusammenstellen mit entwässertem Kupfervitriol rectificirt.

Sulfokohlens. Amyl und -Allyl.

A. Husemann (4) hat in analoger Weise wie den Sulfokohlensäure-Aethyläther (5) auch die entsprechende

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 363; Chem. Centr. 1862, 821; Rép. chim. pure IV, 395. — (2) Jahresber. f. 1856, 576. — (3) Instit. 1862, 110. — (4) In der S. 427 angef. ausführlichen Abhandl. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 344; die ausführliche Abhandlung über das Verhalten dieses Aethers gegen Ammoniak u. s. w. findet sich Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 64; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 509; Chem. Centr. 1862, 491.

Amyl- und Allylverbindung dargestellt. Der *Sulfokohlensäure-Amyläther*, $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\(C_{10}H_{11})_2\end{matrix}\right\}S_4$, wird am besten durch längeres Kochen einer alkoholischen Lösung von Amyljodür mit Natriumsulfocarbonat in einem mit aufwärts gerichteten Kühlrohr verbundenen Kolben und nachheriges Ausfällen mit Wasser bereitet. Er ist eine gelbliche, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzin. Spec. Gew. = 0,877; Siedepunkt bei 245 bis 248°. — Der *Sulfokohlensäure-Allyläther*, $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}S_4$, bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Allyljodür auf Natriumsulfocarbonat. Gelbe, ölige, höchst penetrant und widerlich riechende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,943 und dem Siedepunkt 170 bis 175°. Alle Sulfokohlensäureäther verwandeln sich durch Einwirkung starker Salpetersäure in eine ätherschweflige Säure, mit Ammoniak in Schwefelcyanammonium und das entsprechende Mercaptan.

Caproylverbindungen. J. Pelouze und A. Cahours (1) haben gefunden, dafs der gröfsere Theil des bei niedriger Temperatur siedenden amerikanischen Steinöls aus *Caproylwasserstoff*, $C_{12}H_{14}$, besteht. Derselbe ist eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit von dem Siedepunkt 68°, dem spec. Gew. 0,669 bei 16° und der Dampfdichte 3,05. Er ist unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol, Aether, Holzgeist und Benzol; er löst, selbst in der Kälte, Talg, Aethal, Stearin, Margarin, Paraffin, fette Oele, fette Säuren, Nitrobenzol und Phenylalkohol, in der Wärme auch Anilin. Gegen rauchende Schwefelsäure, Salpetersäure und wasserfreie Phosphorsäure verhält er sich indifferent. Durch Ein-

(1) Compt. rend. LIV, 1241; Instit. 1862, 207; Rép. chim. pure IV, 298; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 289; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 416; Chem. Centr. 1862, 764; J. pr. Chem. LXXXVIII, 314.

wirkung von Chlor entstehen durch Substitution die Verbindungen $C_{12}H_{13}Cl$, $C_{12}H_{12}Cl_2$, $C_{12}H_{11}Cl_3$, $C_{12}H_{10}Cl_4$, $C_{12}H_8Cl_6$, wovon die erste, $C_{12}H_{13}Cl$, identisch ist mit dem Chlorcaproyl. Dasselbe liefert durch Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium neben Chlorkalium eine nach Schwefeläthyl riechende, bei 230° siedende farblose Flüssigkeit von der Formel $C_{12}H_{13}S$; mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium bildet sich die mercaptanartig riechende, bei 145 bis 148° siedende Verbindung $C_{12}H_{14}S_2$, welche mit Quecksilberoxyd eine zähe, unangenehm riechende Substanz, mit Alkalimetallen weifse krystallisirbare Körper und mit Salpetersäure eine syrupartige Säure bildet, deren Barytsalz krystallisirbar ist. Beim Erhitzen mit Chlorcaproyl mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium in einem verschlossenen Rohr bildet sich ein ölartiger Körper, welcher durch Kali in Ammoniak und in eine ölartige Säure zerfällt. Brom erzeugt mit dem Caproylwasserstoff nur die als einfach-gebromtes Bromcaproyl zu betrachtende Verbindung $C_{12}H_{12}Br_2$, welche bräunlich-gelb, schwerer als Wasser ist und bei 210 bis 212° siedet. Das *Jodcaproyl*, $C_{12}H_{13}J$, ist ein farbloses, an der Luft sich bräunendes, nach Jodamyl riechendes Oel von dem Siedepunkt 172 bis 175°. Durch Zersetzung desselben mit essigs. Silber bildet sich *essigs. Caproyl*, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{13}\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$, als farblose, auf Wasser schwimmende, bei 145° siedende Flüssigkeit. Aus diesem entsteht durch Destillation mit Kali der bei 150° siedende *Caproylalkohol*, $C_{12}H_{14}O_2$, welcher demnach aus dem amerikanischen Steinöl in gröfserer Menge darstellbar ist. Bei 24stündigem Erhitzen von Chlorcaproyl mit alkoholischem Ammoniak bildet sich (neben Dicaproylamin) das dem Amylamin homologe *Caproylamin*, $C_{12}H_{15}N$. Es ist eine farblose, aromatisch und ammoniakalisch riechende, caustisch schmeckende, in Wasser ziemlich lösliche Flüssigkeit, von dem Siedepunkt 124 bis 128°. Das salzs. Salz, $C_{12}H_{15}N, HCl$, krystallisirt in farblosen

Caproylverbindungen.

Blättern, das Platinsalz, $C_{12}H_{15}N$, HCl, $PtCl_2$, in goldgelben Schuppen. Das *Dicaproylamin*, $C_{24}H_{27}N = (C_{12}H_{13})_2HN$, ist in dem bei 190 bis 195° siedenden Antheil der rohen, durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcaproyl entstehenden und durch Kali abgeschiedenen Base enthalten. Es ist weniger löslich in Wasser und riecht schwächer ammoniakalisch. Durch Behandlung von Caproylamin mit Jodmethyl oder Jodäthyl bilden sich krystallinische Jodüre complexerer Basen.

Oenanthylalkohol. V. Faget (1) hat aus der zwischen 155 bis 173° übergehenden Portion des über Kali rectificirten Weintrester-Fuselöls eine kleine Menge eines Körpers isolirt, den er für den Oenanthylalkohol, $C_{14}H_{16}O_2$, hält. Derselbe war bei 155 bis 160° übergegangen, riecht ähnlich dem Caproylalkohol, der ihn begleitet und ergab die Zusammensetzung und die Dampfdichte (gef. 4,16, ber. 4,07) des Oenanthylalkohols. Mit überschüssigem Kali-Kalk erhitzt verwandelt er sich unter Entwickelung von Wasserstoff in Oenanthylsäure, $C_{14}H_{14}O_4$, welche durch Analyse des Silbersalzes identificirt wurde. Durch Behandlung mit essigs. Kali und Salzsäure entstand essigs. Oenanthyl, dessen Zusammensetzung und Dampfdichte der Formel $C_4H_3(C_{14}H_{15})O_4$ entsprechen.

Setzt man, nach Versuchen von J. Bouis und H. Carlet (2), reines, in Eisessig gelöstes Oenanthol mit Zink unter verstärktem Druck der Temperatur des Wasserbads aus, so bildet sich essigs. Oenanthyl, $C_4H_3(C_{14}H_{15})O_4$, als nach Früchten riechende, bei 180° siedende Flüssigkeit. Durch Waschen mit Wasser und Behandeln mit zweifach-schwefligs. Natron wird sie rein erhalten. Der

(1) Bull. soc. chim. 1862, 59; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 355; Chem. Centr. 1863, 109. — (2) Compt. rend. LV, 140; Instit. 1862, 264; Bull. soc. chim. 1862, 94; Rép. chim. pure IV, 353; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 352; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 486; J. pr. Chem. LXXXVIII, 182; Chem. Centr. 1862, 763.

durch Einwirkung von Kali daraus abgeschiedene Oenanthylalkohol, $C_{14}H_{16}O_2$, siedet gegen 165° und bildet mit concentrirter Schwefelsäure die Oenanthylschwefelsäure, deren Barytsalz, $C_{14}H_{15}BaO_2$, S_2O_6, in glimmerartigen, leicht in Wasser und Alkohol löslichen Blättchen krystallisirt. Bei der Destillation über geschmolzenes Chlorzink liefert der Oenanthylalkohol *Oenanthylen,* $C_{14}H_{14}$, als unter 100° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

Zur Darstellung des Cetylalkohols (Aethals) verfährt man, nach Berthelot und Péan de Saint-Gilles (1), am besten in folgender Weise. Man erhitzt 1000 Grm. Wallrath mit einer Lösung von 200 Grm. Kalihydrat in 500 Grm. Alkohol 48 Stunden lang im Wasserbad, so dafs die sich verdichtenden Alkoholdämpfe wieder zurückfliefsen und giefst dann die kochende Lösung in eine lauwarme wässerige Lösung von Chlorcalcium. Der aus Kalkseife und Aethal bestehende Niederschlag wird auf Leinwand gesammelt, mit Wasser gewaschen, bei 40 bis 50° getrocknet und dann in einem Verdrängungsapparat mit kochendem Alkohol behandelt. Das beim Verdampfen des alkoholischen Auszugs als ölige, nach dem Erkalten feste Schichte sich abscheidende Aethal wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, dann in heifsem Aether gelöst und mit Thierkohle digerirt. Das Filtrat setzt beim Erkalten einen grofsen Theil des Aethals in vollkommen weifsen Krystallen ab; die Mutterlauge liefert nach dem Abdestilliren eine neue Quantität. Man schmilzt dasselbe wiederholt in erneuertem destillirtem Wasser und trocknet es sodann über Schwefelsäure. Cetylalkohol.

Chlorjod entwickelt nach Schützenberger und Sengenwald (2) in Berührung mit Phenylalkohol unter heftiger Einwirkung reichliche Mengen von Salzsäure. Aus der Lösung des Rückstandes in Natronlauge scheidet Phenylalkohol.

(1) Instit. 1862, 110. — (2) In der S. 251 angef. Abhandl.

sich auf Zusatz von Salzsäure ein dickflüssiger, grauweifser Körper ab, der beim Erhitzen für sich unter gewöhnlichem Druck in viel Jod und (in Alkalien mit carmoisinrother Farbe lösliche) Rosolsäure zerfällt. Im leeren Raum destillirt liefert er flüssigen Monojodphenylalkohol und Dijodphenylalkohol, der etwas Rosolsäure enthält. Der Monojodphenylalkohol, $C_{12}H_5JO_2$, ist farblos, syrupartig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; mit Alkalien bildet er unkrystallisirbare, in reinem Wasser aber nicht in concentrirter Kalilauge lösliche Verbindungen. Der Dijodphenylalkohol, $C_{12}H_4J_2O_2$, ist farblos, fest, schmilzt bei etwa 110°, löst sich wenig in Wasser und krystallisirt aus heifsem verdünntem Weingeist in feinen abgeplatteten Nadeln; er löst sich in Alkohol, Aether und Alkalien und bildet ebenfalls mit letzteren Verbindungen, welche sich in Wasser aber nicht in concentrirter Lauge lösen. Erhitzt liefert er Jod neben Rosolsäure.

Benzol. A. Scheurer-Kestner (1) hat beobachtet, dafs sich bei dem Béchamp'schen Verfahren zur Darstellung von Anilin gleichzeitig um so mehr Benzol und Ammoniak erzeugt, je heftiger die Einwirkung vor sich geht. Diese letzteren Körper treten nicht auf, wenn man die Reaction verlangsamt und die Eisenfeile bei einer 40 bis 50° nicht übersteigenden Temperatur nach und nach zufügt. Wendet man viermal so viel Eisen an, als Béchamp vorgeschrieben hat, so findet bei sehr stürmischer Reaction eine fast vollkommene Umwandlung des Nitrobenzols in Benzol und in Ammoniak statt. Scheurer-Kestner vermuthet, das Benzol und das Ammoniak bildeten sich secundär aus dem Anilin und nicht unmittelbar aus dem Nitrobenzol.

Hugo Müller (2) hat die Einwirkung des Chlors

(1) Bull. soc. chim. 1862, 48; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 400; Chem. Centr. 1863, 93. — (2) Chem. Soc. J. XV, 41; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 99; Chem. Centr. 1862, 682; Ann. chim. phys. [3] LXVI, 199; Rép. chim. pure IV, 427.

auf Benzol untersucht. Das Benzol absorbirt etwas Chlor, aber bei Abschluſs von Licht tritt erst Einwirkung ein, wenn das Benzol bis zu seinem Siedepunkt erhitzt wird. Es erfolgt dann langsam Entwickelung von Chlorwasserstoff und Bildung von zwei Reihen chlorhaltiger Verbindungen : $C_{12}H_6Cl_2$, $C_{12}H_6Cl_4$, $C_{12}H_6Cl_6$ und $C_{12}H_5Cl$, $C_{12}H_4Cl_2$, $C_{12}H_3Cl_3$; vorzugsweise bilden sich die ersteren, durch directe Vereinigung des Benzols mit Chlor entstehenden Verbindungen. Die Einwirkung des Chlors auf Benzol wird wesentlich befördert durch die Gegenwart von Jod. Chlorgas wird selbst bei ziemlich raschem Einleiten in eine gesättigte Lösung von Jod in Benzol vollständig absorbirt und nach dem Uebergang der violetten Farbe der Flüssigkeit in Braunroth (in Folge der Bildung von Einfach-Chlorjod) tritt Chlorwasserstoffentwickelung ein und es bilden sich rasch Substitutionsproducte des Benzols : $C_{12}H_5Cl$, $C_{12}H_4Cl_2$, $C_{12}H_3Cl_3$ und bei Anwendung eines Ueberschusses von Chlor auch eine schöne krystallinische Verbindung. Müller wird die speciellere Untersuchung dieser Producte später mittheilen; Er hebt zunächst hervor, in welcher Weise Jod die Einwirkung des Chlors auf Benzol und auch auf andere organische Substanzen unterstützt. Benzoësäure zusammen mit etwas Jod in Chloroform gelöst, wird durch Chlor rasch unter Entwickelung von Chlorwasserstoff angegriffen; Chlor wirkt auf Schwefelkohlenstoff, welcher Jod gelöst enthält, bei dem Siedepunkt desselben rasch ein unter Bildung von Chlorkohlenstoff, Chlorschwefel und einer sehr flüchtigen, reizend und stechend riechenden Substanz (vielleicht dem Chlorschwefelkohlenstoff, welcher nach Kolbe (1) neben Chlorschwefel bei Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur entsteht); bei dem Einleiten von Chlor in eine Lösung von

Benzol.

(1) Ann. Ch. Pharm. XLV, 41; Berzelius' Jahresber. XXIII, 77.

Benzol.

Jod in krystallisirbarer Essigsäure in der Kälte bildet sich Dreifach-Chlorjod, ohne dafs die Essigsäure angegriffen wird, aber bei dem Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Sieden bewirkt das eingeleitete Chlor Zersetzung, und selbst im Dunklen wird dann unter Chlorwasserstoffentwickelung Chloressigsäure gebildet, bei längerem Einleiten von Chlor eine bei 0^0 nicht erstarrende Säure, wahrscheinlich Dichloressigsäure (es bildet sich immer auch etwas Jodessigsäure, um so mehr, je mehr Jod zugegen ist). — Müller vergleicht die energischere Wirkung des Chlors bei Anwesenheit von Jod der des Fünffach-Chlorantimons, welches in einzelnen Fällen auch auf organische Substanzen mit einem Theil seines Chlorgehaltes energisch einwirkt. Das letztere Agens scheint im Allgemeinen an Chlor reichere Derivate zu geben, als das Chlor bei Anwesenheit von Jod. Wird Benzol in kleinen Portionen zu Fünffach-Chlorantimon gesetzt, so wird unter heftiger Einwirkung sofort ein chlorhaltiges Derivat gebildet, welches in schönen weifsen Prismen krystallisirt, fast unlöslich in Alkohol ist und durch alkoholische Kalilösung nicht angegriffen wird. Beim Zusammenbringen von Bernsteinsäure mit Fünffach-Chlorantimon wird bald Chlorwasserstoff entwickelt und bei Unterstützung der Einwirkung durch Erwärmen entsteht Chlorbernsteinsäure; wird in das heifse Gemische von Bernsteinsäure mit Fünffach-Chlorantimon Chlorgas eingeleitet, so erfolgt allmälige Zersetzung der Bernsteinsäure zu flüchtigen Producten.

Monobrombenzol.

Das von Couper (1) zuerst dargestellte Monobrombenzol, $C_{12}H_5Br$, erhält man nach R. Fittig (2) leicht in beliebiger Menge, wenn man ein Gemenge von 1 Aeq. Benzol und 2 Aeq. Brom nach achttägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mit wässerigem Kali wascht und

(1) Jahresber. f. 1857, 449. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 361; Götting. Nachr. 1862, 21; Chem. Centr. 1862, 462; Ann. chim. phys. [3] LXV, 240; Rép. chim. pure IV, 297.

Monobrombenzol.

dann der Destillation unterwirft. Man erhält (neben unverändertem Benzol und wenig krystallinischem Dibrombenzol) etwa $^3/_4$ des angewendeten Benzols reines, zwischen 152 und 154° siedendes Monobrombenzol. Fittig bestätigt bezüglich des indifferenten Verhaltens dieses Monobrombenzols gegen Kali, Cyankalium und essigs. Silber die Angaben von Riche (1). Durch Einwirkung von Natrium entsteht dagegen nicht Benzol, wie Riche angiebt, sondern ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{24}H_{10} = 2\,C_{12}H_5$, welchen Fittig *Phenyl* nennt. Man mischt das Monobrombenzol mit dem gleichen Vol. wasserfreien Aethers und fügt Natrium bis zur Vollendung der Zersetzung zu. Die ätherische Lösung hinterläfst nach dem Abdestilliren des Aethers ölartiges Phenyl, welches krystallinisch erstarrt. Es krystallisirt aus Weingeist in farblosen, glänzenden, spröden Blättern, schmilzt bei 70°,5 und siedet bei etwa 245°.

Eine Lösung des so erhaltenen Phenyls in rauchender Salpetersäure erstarrt nach einer weiteren Mittheilung Fittig's (2) zu einem Brei von nadelförmigen Krystallen, welche hauptsächlich aus *Dinitrophenyl*, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4(NO_4)\\C_{12}H_4(NO_4)\end{matrix}\right\}$ bestehen. Man filtrirt dasselbe durch Schiefsbaumwolle ab (3), kocht es nach dem Waschen mit Wasser so lange

(1) Jahresber. f. 1861, 614. — (2) Ausführl. Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 275; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 170; Rép. chim. pure V, 265; vorläufige Anzeige Nachr. der Univ. u. k. Gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen 1862, 314. — (3) Vermischt man die vom Dinitrophenyl abfiltrirte Lösung mit Wasser, so scheidet sich eine gelblichweifse, weiche Masse ab, welche durch öfteres Krystallisiren aus Weingeist in flüssiges Nitrobenzol und in einen in langen farblosen Nadeln krystallisirenden Körper zerfällt. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Weingeist, schmilzt bei 93°,5 und besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Dinitrophenyl. Fittig bezeichnet ihn als *Isodinitrophenyl*; er tritt, wie auch das Nitrobenzol, stets bei der Darstellung des Dinitrophenyls auf und unterscheidet sich von letzterem [analog wie die von Zinin (Jahresber. f. 1860, 408) aus

Monobrom-benzol. mit kleinen Mengen von Weingeist, als sich dieser noch gelb färbt und krystallisirt die weiſse Masse dann 5- bis 6mal mit der Vorsicht um, daſs stets ein kleiner Theil ungelöst bleibt. Das reine Dinitrophenyl krystallisirt in langen farblosen Nadeln, welche bei 213° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von Kohle sich zersetzen. Es ist ganz unlöslich in Wasser und sehr schwerlöslich in Alkohol. Uebergieſst man es mit Weingeist und Schwefelammonium und leitet Schwefelwasserstoff bis zur völligen Lösung ein, so enthält die rothe Flüssigkeit, wenn die Behandlung ohne Erwärmen geschah, vorzugsweise *Amidonitrophenyl*, $C_{24}H_{10}N_2O_4 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_4(NH_2)\\C_{12}H_4(NO_4)\end{matrix}\right\}$, in heiſser Lösung entsteht dagegen fast nur *Diamidophenyl*, $C_{24}H_{12}N_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_4(NH_2)\\C_{12}H_4(NH_2)\end{matrix}\right\}$. Beide Basen lassen sich leicht von einander trennen, da nur die letztere in heiſsem Wasser löslich ist und aus der Lösung in Wasser, Weingeist oder Salzsäure durch Schwefelsäure fast vollständig gefällt wird. Zur Darstellung des Amidonitrophenyls verdampft man die mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung im Wasserbad und kocht den Rückstand mit Wasser aus, bis der Auszug durch Schwefelsäure nicht mehr gefällt wird. Man löst die rückständige, mit Schwefel gemengte Base in heiſser, nicht zu verdünnter Salzsäure, fällt mit Ammoniak und löst die mit Wasser gewaschenen voluminösen rothen Flocken in heiſsem Weingeist. Fügt man dieser Lösung bis zur beginnenden Trübung heiſses Wasser zu, so scheidet sich die Base beim Erkalten als krystallinisches Pulver ab, welches nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation aus heiſsem Weingeist umkrystallisirt wird. Sie bildet kleine, lebhaft rothe, nadelförmige Krystalle, schmilzt

Azoxybenzid erhaltenen Nitroverbindungen) wesentlich darin, daſs er durch Reductionsmittel zwei, mit den oben beschriebenen nicht identische Basen liefert.

bei etwa 160°, verflüchtigt sich in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung, löst sich kaum in Wasser, aber leicht und mit rother Farbe in siedendem Alkohol. Die Lösung in starker heiſser Salzsäure ist fast farblos, wird aber beim Erkalten roth und setzt beim Verdampfen die freie Base wieder ab. Das Platindoppelsalz, $(C_{12}H_4)_2(NO_4)(NH_2)$, 2 HCl, 2 $PtCl_2$, ist ein flockiger, äuſserst leicht zersetzbarer Niederschlag. Das Diamidophenyl erhält man durch Verdampfen der anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelten Lösung des Dinitrophenyls, Lösen des Rückstandes in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Schwefelsäure. Das ausgeschiedene schwefels. Salz wird durch Kochen mit Ammoniak zersetzt und die Base (nach nochmaligem Lösen in heiſsem Wasser, Fällen mit Schwefelsäure und Abscheiden durch Ammoniak) aus heiſsem Wasser umkrystallisirt. Das Diamidophenyl ist identisch mit Zinin's Benzidin; es krystallisirt in farblosen, glänzenden Schuppen, schmilzt zwischen 118° und 119° (nicht bei 108°, wie in Folge eines Druckfehlers in den Lehrbüchern angegeben ist).

Toluol.

A. Naquet (1) hat unter den Producten der Einwirkung des Chlors auf Toluol des *Trichlortoluol*, $C_{14}H_5Cl_3$, aufgefunden. Es läſst sich nur mit Schwierigkeit durch fractionirte Destillation im leeren Raum isoliren. Es ist ein helles, aromatisch und stechend riechendes Liquidum, welches die Haut stark reizt. Es siedet unter gewöhnlichem Druck und unter theilweiser Zersetzung bei 240°, im leeren Raum, unter einem Druck von 0^m,010, bei 135 bis 145°; das spec. Gew. ist 1,440 bei 0°. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° mit einer alkoholischen Lösung

(1) Compt. rend. LV, 407; Instit. 1862, 298; Rép. chim. pure IV, 391; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 594; Chem. Centr. 1863, 112; bezüglich der Einwirkung von Kali und des Dichlortuols : Rép. chim. pure V, 72; Compt. rend. LVI, 129; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 119; Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 248.

von Kali zerfällt es, analog dem Chloroform, unter Bildung von Chlorkalium und Benzoësäure : $C_{14}H_5Cl_3 + 4 KHO_2 = 4 HO + C_{14}H_5KO_4 + 3 KCl$. Das Trichlortoluol ist demnach wahrscheinlich identisch mit dem von Schischkoff und Rösing (1) durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Chlorbenzoyl erhaltenen Körper. — *Dichlortoluol* zerfällt nach Naquet, mit alkoholischer Kalilösung auf 150° erhitzt, nach der Gleichung : $C_{14}H_6Cl_2 + C_4H_6O_2 + KHO_2 = KCl + H_2O_2 + C_{18}H_{11}ClO_2$, unter Bildung einer noch nicht genauer untersuchten ölartigen aromatischen Flüssigkeit, für welche die Formel $C_{18}H_{11}ClO_2$ gefunden wurde. Sie siedet zwischen 215 bis 220° und hat das spec. Gew. 1,121 bei 14°.

Kohlenwasserstoffe und Pikrinsäure.

J. Fritzsche (2) hat weitere Mittheilung über Verbindungen von Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen gemacht (3). Diese Verbindungen, von welchen mehrere eine prachtvolle dunkelrothe Farbe besitzen, können zur Trennung einiger Kohlenwasserstoffe benutzt werden. Bei 150° siedendes Steinkohlentheeröl, frei von sauren oder alkalischen Producten, gab mit Pikrinsäure sogleich reichlich gelbe, nadelförmige Krystalle, welche nur Naphtalin enthielten; bei weiterem Auflösen von Pikrinsäure entstand eine krystallisirte Verbindung der letzteren mit einem Kohlenwasserstoff, der schwerer war als Wasser, und die Mutterlauge hiervon, die in gewöhnlicher Temperatur nur reine Pikrinsäure absetzte, lieferte in starker Kälte monoklinometrische Krystalle, aus welchen durch Zersetzung mit Ammoniak und Destillation ein Kohlenwasserstoff von veränderlichem Siedepunkt gewonnen wurde. Der Hauptbestandtheil dieses Kohlenwasserstoffs war nach Eigenschaften und Zusammensetzung verwandt mit dem Cumol; das Barytsalz der Sulfosäure war aber dem retinylschwefels. Baryt ähnlich. Fritzsche

(1) Jahresber. f. 1858, 279. — (2) Compt. rend. LIV, 910; Instit. 1862, 168; Rép. chim. pure IV, 269; Chem. Centr. 1862, 845. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 456.

erwähnt noch, dafs die Pikrinsäure durch andere Trinitrosäuren ersetzt werden könne, dafs sie auch mit Phenylalkohol eine krystallisirte Verbindung bilde und dafs Er aus Steinkohlentheer einen neuen, orangerothen, festen Kohlenwasserstoff erhalten habe, welcher in der Zusammensetzung dem Naphtalin nahe stehe.

Aethylen. A. Butlerow (1) hat, „vom Standpunkt der chemischen Structur" Bemerkungen über die von Guthrie (2) beschriebenen Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ mitgetheilt, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen müssen.

Chloräthylen. Leitet man, nach Geuther (3), mittelst Schwefelsäure getrocknetes Leuchtgas über geschmolzenes Chlorjod, so entsteht, entsprechend der Gleichung : $C_4H_4 + 2 JCl = C_4H_4Cl_2 + J_2$, unter Wärmeentwickelung und Ausscheidung von Jodkrystallen bei 85° siedendes Chloräthylen. Sumpfgas erleidet in Berührung mit geschmolzenem Chlorjod keine Veränderung. Benzol liefert mit 1 Aeq. Chlorjod unter heftiger Einwirkung, wie mit freiem Chlor, hauptsächlich krystallinische chlorhaltige Producte von hohem Siedepunkt neben jodhaltigen Körpern und freiem Jod. Beim allmäligen Vermischen von 1 Aeq. trockenem Jodäthylen mit 1 Aeq. Chlorjod bildet sich neben freiem Jod nur Chloräthylen, $C_4H_4Cl_2$.

Chlorjodäthylen. M. Simpson (4) hat das Verhalten des Chlorjods zu Jodäthylen ebenfalls und mit etwas abweichendem Resultat untersucht. Schüttelt man nach seiner Angabe eine wässerige, nur eine Spur freien Jods enthaltende Lösung von Chlorjod mit Jodäthylen, bis das letztere schwarz geworden und in ein flüssiges Oel umgewandelt ist, wascht

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 304. — (2) Jahresber. f. 1861, 649 u. 664. — (3) In der S. 394 angef. Abhandl. — (4) Lond. R. Soc. Proc. XI, 590; Ann. chim. phys. [3] LXV, 366; Rép. chim. pure IV, 350; Ann. Ch. Pharm. CXXV, 101; J. pr. Chem. LXXXVII, 122; Chem. Centr. 1862, 799.

dann mit wässerigem Kali und destillirt, so geht die Hauptmenge des Products bei 146 bis 152° als farbloses, süfs schmeckendes, in Wasser etwas lösliches Oel über. Dieses bei etwa 147° siedende Oel ist Chlorjodäthylen, C_4H_4JCl. Durch Behandlung von Jodäthylen mit Chlorwasser entstehe weder Chloräthylen noch Chlorjodäthylen. Auch Propylengas verbindet sich, wie Simpson vorläufig mittheilt, mit Chlorjod zu einem ölartigen, jodhaltigen Körper.

Aethylenoxyd. A. Wurtz (1) hat in einer vor der *chemical society* in London gehaltenen Vorlesung über „das Aethylenoxyd als Verbindungsglied zwischen organischer Chemie und Mineralchemie" die chemischen Verhältnisse des Aethylenoxyds, $C_4H_4O_2$ und seine Analogieen und Beziehungen zu den unorganischen Verbindungen solcher Metalle besprochen, welche als zweiatomig oder polyatomig betrachtet werden können. Wir müssen auf das Original verweisen.

Eine Mischung von gleichen Aeq. Aethylenoxyd und Brom verwandelt sich, nach A. Wurtz (2), bei 24stündigem Stehen in einer Kältemischung in zugeschmolzener Glasröhre in eine Krystallmasse, die von einer dicken rothen Flüssigkeit durchtränkt ist. Die zwischen porösen Platten geprefsten Krystalle bilden rubinrothe oder orangegelbe Prismen, welche bei 65° zu einer dunkelrothen, krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit schmelzen und bei 95° sieden unter Entwickelung eines orangefarbenen Dampfes, der sich wieder zu der rothen Krystallmasse verdichtet. Die schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtige, stechend riechende Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sie hat die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}Br_2$ und ist demnach durch directes Zusam-

(1) Chem. Soc. J. XV, 387. — (2) Compt. rend. LIV, 277; Instit. 1862, 52; Rép. chim. pure IV, 176; Ann. Ch. Pharm. CXXII, 354; J. pr. Chem. LXXXVI, 432; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 161; Chem. Centr. 1862, 760.

mentreten von 2 Mol. Aethylenoxyd mit 1 Mol. Brom gebildet. Wie die rothe Farbe und der Geruch andeutet ist das Brom nur schwach an das Aethylenoxyd gebunden, es läfst sich ihm auch leicht durch Schwefelwasserstoff oder gewisse Metalle entziehen. Bei 24stündigem Stehen der Verbindung mit Quecksilber bildet sich unter schwacher Wärmeentwickelung Bromquecksilber und eine flüchtige, farblose Flüssigkeit, welche durch Abdestilliren im Oelbad und Rectification über geschmolzenes Kali rein erhalten wird. Diese Flüssigkeit ist *Dioxyäthylen*, $C_8H_8O_4 = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}$. Es erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer bei + 9° schmelzenden Krystallmasse, siedet bei 102° und hat das spec. Gew. 1,0482 bei 0° und die Dampfdichte 3,047 (gef. 3,1). Es ist polymer mit dem Aldehyd, isomer mit der von Wurtz (1) beschriebenen Verbindung des Aldehyds mit Aethylenoxyd, vielleicht homolog mit Butlerow's Dioxymethylen (2) und vermuthlich der Aether des Diäthylenalkohols. Das Dioxyäthylen mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether, verbindet sich nur schwierig mit wasserfreier Essigsäure und gar nicht mit Ammoniak. Ein Versuch von Wurtz, aus der rothen Bromverbindung $(C_4H_4O_2)_2Br_2$ durch Einwirkung von essigs. Silber in ätherischer Lösung den Acetyläther des unbekannten Alkohols $\left.\begin{matrix}(C_4H_4O_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ darzustellen, lieferte nur wenige Tropfen einer dicken, bei hoher Temperatur siedenden Flüssigkeit. Das Aethylenoxyd verwandelt sich, wie Wurtz weiter gefunden hat, in wässeriger Lösung mit gut abgekühltem Natriumamalgam in Berührung durch directe Wasserstoffaufnahme ($C_4H_4O_2 + H_2 = C_4H_6O_2$) in Alkohol. Die alkalische Flüssigkeit, aus welcher der Alkohol durch Destillation abgeschieden ist, enthält Glycol und Polyäthylenalkohole, welche durch

Aethylenoxyd.

(1) Jahresber. f. 1861, 656. — (2) Jahresber. f. 1859, 474.

Vereinigung von Aethylenoxyd mit Wasser entstanden sind. — Mischt man bei + 20° gleiche Vol. salzs. Gas und Aethylenoxyddampf über Quecksilber, so verdichten sich beide sofort zu salzs. Aethylenoxyd (chlorwasserstoffs. Glycoläther).

Aethylenoxychlorid.

Aethylen (1 Mol.) wird nach einer vorläufigen Mittheilung von Carius (1) von concentrirter wässeriger unterchloriger Säure (1 Mol.) in einigen Stunden vollständig absorbirt und die Lösung tritt dann an Aether eine farblose, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit ab, deren Siedepunkt bei 128° liegt und deren Zusammensetzung und Dampfdichte (gef. 2,80, ber. 2,79) mit der Formel des Aethylenoxychlorids, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}$, übereinstimmt (vgl. auch S. 426).

Aethylenmercaptan.

C. Werner (2) hat das schon von A. Strecker (3) kurz beschriebene *Aethylen-Mercaptan*, C_4H_4, H_2, S_4, durch Einwirkung von Bromäthylen auf eine concentrirte Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium dargestellt. Die vom ausgeschiedenen Bromnatrium abgegossene Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen, das Destillat durch Bleioxydhydrat von Schwefelwasserstoff befreit, dann mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das übergegangene Aethylenmercaptan bildet, mit Chlorcalcium entwässert und nochmals rectificirt, ein farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum von dem Siedepunkt 146° und dem spec. Gew. 1,123 bei 23°,5; es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Kalilauge und Ammoniak. Die alkalische Lösung setzt beim Stehen an der Luft einen weifsen, flockigen Körper ab; die Lösung in Ammoniak färbt sich mit Eisenchlorid, ohne Fällung, intensiv blutroth bis purpur-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 265; Rép. chim. pure V, 217; Ann. chim. phys. [3] LXVII, 369. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 581; Chem. Centr. 1863, 203. — (3) Kurz. Lehrb. der org. Chemie, 3. Aufl., 311.

roth, während das Aethylenmercaptan für sich durch Eisenchlorid grün gefällt wird. Die in alkoholischer Lösung gefällte Bleiverbindung, $C_4H_4Pb_2S_4$, ist hellgelb, die Kupferverbindung, $C_4H_4Cu_2S_4$, chromgrün (1). Bei der Behandlung des flüssigen Aethylenmercaptans mit Salpetersäure entsteht die (schon von Hofmann und Buckton (2) mittelst Cyanäthyl und Schwefelsäure, von H. L. Buff (3) mittelst Schwefelcyanäthyl und Salpetersäure erhaltene) *Disulfoäthylensäure* (Disulfätholsäure). Sie wird durch kochende Salpetersäure nicht verändert, löst sich leicht in Wasser und krystallisirt in milchweifsen Krusten. Das Barytsalz, $C_4H_4Ba_2S_4O_{12} + 4HO$, krystallisirt nur bei niedriger Temperatur wasserhaltig, beim Verdampfen oder durch Fällung mit Alkohol wird es wasserfrei oder mit wechselndem Wassergehalt erhalten. Das Ammoniaksalz ist sehr leicht löslich, das Kalisalz, $C_4H_4K_2S_4O_{12} + HO$, bildet harte, an der Luft verwitternde Krystalle, welche bei 140° wasserfrei werden. Aethylenmercaptan.

L. Carius (4) hat das dem Aethylenalkohol entsprechende Aethylenmonosulfhydrat, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}$, dargestellt Aethylenmonosulfhydrat.

(1) Durch Einwirkung von Bromäthylen auf Einfach-Schwefelkalium erhielt Werner, wie Crafts (S. 431), das feste Schwefeläthylen, $C_4H_4S_2$. Es schmilzt nach Werner's Angabe bei 110°, erstarrt bei 105°, verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur mit durchdringendem Geruch, giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser krystallinisch gefällt. — Für einen nicht ganz reinen, bei der Darstellung von Aethylenmercaptan und von Schwefeläthylen erhaltenen schwefelreicheren Körper (er schied sich aus dem alkoholischen Destillationsrückstand bei Luftzutritt aus) fand Werner eine der Formel $C_4H_4S_3$ oder $C_8H_8S_6$ nahezu entsprechende Zusammensetzung. Dieselbe bildete ein sehr lockeres, in Alkohol und Aether unlösliches, in Schwefelkohlenstoff lösliches, amorphes Pulver, welches bei 165° schmolz, bei 170° sich zersetzte und auch an heifse Kalilauge keinen Schwefel abgab. — (2) Jahresber. f. 1856, 514. — (3) Ebendaselbst 598. — (4) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 257; Chem. Centr. 1863, 284; Rép. chim. pure V, 267.

Aethylen-monosulfhydrat. und untersucht. Es bildet sich nach der Gleichung :



$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix} + 2KHS_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\HK\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix} + H_2S_2 + KCl$, analog dem Glycerinmonosulfhydrat (vgl. S. 452), durch Einwirkung von Aethylenoxychlorid (1) auf überschüssiges Kaliumsulfhydrat. Man läfst die Mischung in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr nur $^1/_4$ Stunde lang sieden, verdunstet die vom Chlorkalium abfiltrirte, mit Salzsäure übersättigte Flüssigkeit bei 30 bis 40°, bis sich eine ölige Flüssigkeit abscheidet, versetzt mit Wasser und reinigt dann das ausgeschiedene Aethylenmonosulfhydrat durch Lösen in Weingeist, welcher es beim Verdunsten im leeren Raum rein zurückläfst. Es ist eine farblose, schwach nach Mercaptan riechende Flüssigkeit von der Consistenz des Aethylenalkohols. Es ist schwerer als Wasser und darin wie in Aether nur wenig löslich, aber leicht löslich in Wasser, welches nur wenig Alkohol enthält. Die Lösung wird durch Salze schwerer Metalle flockig gefällt; die Quecksilberverbindung, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\HHg\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}$, ist weifs, in der Wärme zäh, in starkem Alkohol löslich. Beim Verdampfen von Aethylenmonosulfhydrat mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure bleibt ein farbloser, dickflüssiger Rückstand, der aus fast reiner, nur wenig Schwefelsäure und Oxalsäure haltender Isäthionsäure besteht. Die Salze der so erhaltenen Säure besitzen dieselbe Form und Zusammensetzung wie die Salze der aus

(1) Das Aethylenoxychlorid erhält man, nach Carius, entsprechend der Gleichung $2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4\right) + 2\,Cl_2S_4 = 2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right) + 2\,HCl + S_2O_4 + S_6$, durch Erwärmen von Aethylenalkohol mit einem geringen Ueberschufs von Halbchlorschwefel bis zur Beendigung der Gasentwickelung. Das gebildete Oxychlorid wird in Aether gelöst, vom Schwefel abgegossen, mit feuchtem kohlens. Kali geschüttelt und nach dem Verjagen des Aethers destillirt. Wendet man nicht gleich zu Anfang den Halbchlorschwefel in schwachem Ueberschufs an, so bildet sich aufserdem eine in Wasser unlösliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit.

Aethionsäure bereiteten Isäthionsäure (1). Da bei vorsichtiger Destillation von isäthions. Baryt mit überschüssigem Phosphorsuperchlorid nach der Angabe von Carius entsprechend der Gleichung : $C_4H_4HBaS_2O_8 + 3PCl_5 = C_4H_4Cl_2 + S_2Cl_2O_4 + 3PO_2Cl_2 + HCl + BaCl$ neben einer wie Chloräthylen riechenden Flüssigkeit Chlorthionyl (und nicht Chlorsulfuryl) gebildet wird, so leitet Er die Isäthionsäure mit der Formel $\left.\begin{matrix}S_2O_2\\C_4H_4\\HH\end{matrix}\right\} O_6$ von der schwefligen Säure und dem Aethylenalkohol ab. — Verdampft man das mit Salzsäure neutralisirte Product der Einwirkung des Aethylenoxychlorids auf Kaliumsulfhydrat in der Siedehitze, so erhält man nach dem Erkalten eine krystallinische Masse, welche sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löst und daraus in mikroscopischen Nadeln krystallisirt. Diese Verbindung ist mit der Formel $\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix}$ das dem Diäthylenalkohol Lourenço's (2) entsprechende *Diäthylenmonosulfhydrat*; sie entsteht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff aus dem Aethylenmonosulfhydrat und verhält sich gegen Metallsalze wie letzteres. Mit verdünnter Salpetersäure entsteht aus dem Diäthylenmonosulfhydrat eine Säure, deren Barytsalz, $\left.\begin{matrix}S_2O_2\\(C_4H_4)_2\\Ba_2\end{matrix}\right\} O_8$, wie das Bleisalz nur in undeutlichen mikroscopischen Blättchen krystallisirt.

Aethylenmonosulfhydrat.

A. Husemann (3) hat im Anschlufs an seine Mit-

(1) Carius vermuthet, das leicht darstellbare Aethylensulfid, $C_4H_4S_2$, werde ebenfalls durch Oxydation in Isäthionsäure übergehen. — (2) Jahresber. f. 1859, 492. — (3) Ausführl. Ann. Ch. Pharm. CXXVI, 269; im Ausz. bezüglich des Diäthylensulfürs und seiner Derivate : Nachr. der Univ. und der k. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen 1862, 318; Chem. Centr. 1862, 497; bezüglich weiterer Verbindungen des Diäthylen- und Dimethylensulfürs : Nachr. der Univ. und der k. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen 1862, 498.

Aethylenmonosulfhydrat.

theilung über den Sulfokohlensäure-Aethylenäther (1) eine Anzahl verwandter schwefelhaltiger Verbindungen untersucht. Die gelben Krystalle des Sulfokohlensäure-Aethylenäthers verwandeln sich bei der Einwirkung von mäfsig verdünnter Salpetersäure unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure in eine weifse Krystallmasse von *Oxysulfokohlensäure-Aethylenäther*, $\left.\begin{matrix}C_2S_2\\C_4H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}$, der nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier aus Alkohol in langen, dünnen, rectangulären Tafeln krystallisirt. Er destillirt im Wasserstoffstrom ohne Zersetzung, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, welche letzteren den Aether als farbloses, erst in Berührung mit dem krystallisirten Aether erstarrendes Oel hinterlassen. Behandelt man das sulfokohlens. Aethylen (oder die vorstehende Verbindung) in der Wärme mit rauchender Salpetersäure, so lange sich noch salpetrige Säure entwickelt, sättigt dann die wiederholt unter Wasserzusatz verdampfte Flüssigkeit mit kohlens. Blei und zerlegt das krystallisirende Bleisalz mit Schwefelwasserstoff, so liefert das vorsichtig verdampfte Filtrat einen farblosen Syrup, der über Schwefelsäure zu einer strahligkrystallinischen Masse von *äthylenschwefliger Säure*, Hofmann und Buckton's Disulfätholsäure (2), $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,H_2\end{matrix}\right\}O_8$ + 2HO, erstarrt. Die sehr zerfliefsliche Säure wird bei 100° wasserfrei; sie schmilzt dann bei 94° und erstarrt erst bei 60°. Die Salze sind sämmtlich leicht löslich und krystallisirbar. Das neutrale Kalisalz, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,K_2\end{matrix}\right\}O_8$, bildet dicke, farblose, vierseitige monoklinometrische Prismen; das saure Kalisalz, $\left.\begin{matrix}S_4O_4\\C_4H_4,HK\end{matrix}\right\}O_8 + 3HO$, weifse harte

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 651; die ausführl. Abhandlung findet sich Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 83; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 491. — (2) Jahresber. f. 1856, 514.

Krystallkrusten; das neutrale Natronsalz, $\left.\begin{array}{l}S_4O_4\\C_4H_4,\ Na_2\end{array}\right\}O_8 +$ 5HO, schön ausgebildete Achtflächner des rhombischen Systems, Combinationen von $\infty P . \breve{P}\infty$; das neutrale Ammoniaksalz, $\left.\begin{array}{l}S_4O_4\\C_4H_4,\ (NH_4)_2\end{array}\right\}O_8$, lange, monoklinometrische Prismen, häufig die einfache Combination $\infty P . P\infty$; das neutrale Kalksalz, $\left.\begin{array}{l}S_4O_4\\C_4H_4,\ Ca_2\end{array}\right\}O_8$, kleine, durchsichtige Tafeln. Ein wasserhaltiges Barytsalz, $\left.\begin{array}{l}S_4O_4\\C_4H_4,\ Ba_2\end{array}\right\}O_8 +$ 4HO, wurde durch Sättigen der noch gelben Lösung des Aethylensulfocarbonats in rauchender Salpetersäure mit kohlens. Baryt in kleinen rhombischen Octaëdern erhalten; das wasserfreie, löslichere Salz entsteht beim Sättigen der reinen Lösung der Säure mit kohlens. Baryt in feinen, weifsen, monoklinometrischen Prismen. Das Magnesiasalz, $\left.\begin{array}{l}S_4O_4\\C_4H_4,\ Mg_2\end{array}\right\}O_8 + 6HO$ krystallisirt in farblosen, leicht löslichen, monoklinometrischen Prismen und Tafeln, welche bei 100° die eine, bei 180° die andere Hälfte des Wassergehalts verlieren. Das leichtlösliche Zinksalz, $\left.\begin{array}{l}S_4O_4\\C_4H_4,\ Zn_2\end{array}\right\}O_8$ + 12HO, bildet perlmutterglänzende, monoklinometrische Täfelchen, welche das letzte Sechstel des Wassergehalts erst bei 175° verlieren. Das Kupfersalz, $\left.\begin{array}{l}S_4O_4\\C_4H_4,\ Cu_2\end{array}\right\}O_8 +$ 8HO, bildet hellblaue monoklinometrische Prismen, welche bei 100° 5HO und bei 170° die letzten 3HO verlieren. Das bei 100° wasserfrei werdende Bleisalz, $\left.\begin{array}{l}S_4O_4\\C_4H_4,\ Pb_2\end{array}\right\}O_8$ + 3HO, bildet leicht lösliche Krystallkrusten; das neutrale Silbersalz, $\left.\begin{array}{l}S_4O_4\\C_4H_4,\ Ag_2\end{array}\right\}O_8$, dünne monoklinometrische Tafeln; das saure Silbersalz, $\left.\begin{array}{l}S_4O_4\\C_4H_4,Ag_2\end{array}\right\}O_8 + \left.\begin{array}{l}S_4O_4\\C_4H_4,HAg\end{array}\right\}O_8$ + 24HO, milchweifse kugelige Krystallaggregate; das Quecksilberoxydsalz, $\left.\begin{array}{l}S_4O_4\\C_4H_4,\ Hg_2\end{array}\right\}O_8 + 12HO$, lange, dünne,

Aethylen-monosulfhydrat.

Aethylenmonosulfhydrat.

monoklinometrische Prismen; das Quecksilberoxydulsalz, $\left.\begin{matrix} S_4O_4 \\ C_4H_4,\ Hg_4 \end{matrix}\right\} O_8 + 2HO$, weifse, beim Erwärmen mit Wasser in basisches und saures Salz zerfallende Krusten. — *Diäthylensulfür*, $(C_4H_4)_2S_4$, erhält man, entsprechend der Gleichung : $C_4H_4,\ C_2S_2,\ S_4 + C_4H_4,\ Br_2 = (C_4H_4)_2,\ S_4 + C_2S_2,\ Br_2$, durch längeres Erhitzen (zuletzt auf 150°) von Aethylensulfocarbonat mit Bromäthylen in einer aufrecht stehenden, mit langem Kühlrohr verbundenen Retorte. Unter Entwickelung von Brom- und Schwefelwasserstoff condensirt sich in der Vorlage das durch Umkrystallisiren aus Aetheralkohol zu reinigende Diäthylensulfür (1). Erhitzt man trockenes Aethylensulfhydrargyrat (wie es durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Aethylenmercaptan mit Quecksilberchlorid erhalten wird) mit Aethylenbromür etwa 6 Stunden auf 150°, so sublimirt im Wasserstoffstrom ebenfalls eine reichliche Menge Diäthylensulfür, dessen Bildung der Gleichung $C_4H_4,\ Hg_2,\ S_4 + C_4H_4,\ Br_2 = (C_4H_4)_2S_4 + 2HgBr$ entspricht. Das von Löwig und Weidmann (2) durch Einwirkung von Einfach-Schwefelkalium auf Chloräthylen erhaltene (weit leichter bei Anwendung von Bromäthylen sich bildende) weifse, amorphe Aethylensulfür, $C_4H_4,\ S_2$, verwandelt sich endlich bei mehrtägigem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 160 bis 170° fast vollständig in Diäthylensulfür. (Beim Erhitzen für sich auf 160° entsteht aus dem Aethylensulfür gleichzeitig neben Diäthylensulfür und einem schwarzen Rückstand ein gelber, flüssiger, unangenehm riechender Körper.) Das Diäthylen-

(1) Bei Gegenwart von Wasser entsteht bei der Einwirkung von Bromäthylen auf Aethylensulfocarbonat, entsprechend der Gleichung : $(C_4H_4)S_4 + 2(C_2S_2, Br_2) + 4HO = 2[C_4H_4, C_2S_2, O_2S_2] + 4HBr$, durch secundäre Umsetzung des Diäthylensulfürs mit dem (für sich nicht isolirbaren Bromsulfocarbonyl, C_2S_2, Br_2) stets Aethylenoxysulfocarbonat, dessen Menge unter Umständen die des Diäthylensulfürs überwiegt. — (2) Berzelius' Jahresber. XX, 512.

sulfür ist nur wenig in Wasser, leicht in heifsem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich; es krystallisirt aus Alkohol in weifsen, tannenzweigartig verwachsenen Nadeln und Blättchen, aus Aether in dicken, harten, monoklinometrischen Prismen, meist Combinationen von $\infty P . 0P . (P\infty)$; es sublimirt (schon bei 56°) unzersetzt, schmilzt bei 111°, siedet bei 200° und riecht stark, nicht gerade unangenehm. Der Formel $(C_4H_4)_2S_4$ entspricht die Dampfdichte 4,155 (gef. 4,28) (1). Das Diäthylensulfür ist demnach dem amorphen, geruchlosen und nicht flüchtigen Aethylensulfür, $C_4H_4S_2$, polymer; es steht zu diesem in derselben Beziehung wie das Diäthylenoxyd, $(C_4H_4)_2O_4$, zum Aethylenoxyd, C_4H_4, O_2; auch ist es völlig verschieden von Weidenbusch's Acetylmercaptan, $C_4H_3S_2, H$ (2). Salzsäure, Ammoniak oder weingeistige Kalilösung sind ohne Einwirkung auf das Diäthylensulfür; aus der farblosen Lösung in concen- Aethylen-monosulf-hydrat.

(1) J. M. Crafts (Compt. rend. LIV, 1277; Bull. soc. chim. 1862, 39; Rép. chim. pure IV, 296; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 110; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 399, 412; J. pr. Chem. LXXXVI, 429; Chem. Centr. 1862, 490) beschreibt das Diäthylensulfür Husemann's als *Aethylensulfür*, $C_4H_4S_2$. Es ist nach Ihm etwas flüchtig bei gewöhnlicher Temperatur, erstarrt bei 112° krystallinisch, destillirt bei 199 bis 200° und krystallisirt (nach Friedel's Bestimmung) aus Schwefelkohlenstoff in monoklinometrischen, durch Vorwalten der basischen Endfläche gebildeten Tafeln mit Neigungen von $\infty P : \infty P = 69°,44'$ und einem schiefen Neigungswinkel der Axen von 47°,49' (vgl. auch Husemann (Chem. Centr. 1862, 505). — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 548. Crafts (in der oben angef. Abhandl.) nennt diesen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd entstehenden Körper *Schwefeläthyliden*. Dasselbe krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in meist nadelförmigen langen rhombischen Prismen von 95°; die durch Spaltung erhaltenen Plättchen zeigen (unter einem mit Polarisationsapparat versehenen Mikroscop) zwei symmetrische Ringsysteme. Es destillirt bei 205°, aber der Siedepunkt steigt, unter theilweiser Zersetzung, auf 260°. Beim Erkalten bleibt die Temperatur kurze Zeit bei 95° stationär, während sich Krystallblätter bilden, dann wird die ganze Masse weich und erstarrt vollständig erst bei 70°.

Aethylenmonosulfhydrat.

trirter Schwefelsäure krystallisirt es ohne Veränderung; die anfangs blutrothe Lösung in rauchender Salpetersäure erstarrt zu einer weifsen Krystallmasse von Diäthylensulfoxyd. Es verbindet sich, wie mit Sauerstoff, direct mit Chlor, Brom und Jod, aber nicht mit Cyan. In alkoholischer Lösung giebt es mit Quecksilber-, Platin- und Goldchlorid sowie mit salpeters. Silber krystallinische Doppelverbindungen, welche auf 1 Aeq. Diäthylensulfür 2 Aeq. des Chlormetalls enthalten, sich kaum in Wasser, aber in heifsem Alkohol lösen und aus diesem in mikroscopischen Krystallen anschiefsen. Die Silberverbindung, $3[(C_4H_4)_2S_4] + 4\,NAgO_6$, bildet monoklinometrische prismatische oder tafelartige Krystalle, schwärzt sich am Licht und zersetzt sich bei 140°, während die von Weidenbusch erhaltene gleich zusammengesetzte, in Wasser löslichere Verbindung in fast quadratischen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen verpufft. *Diäthylensulfobromür*, $(C_4H_4)_2S_4$, Br_4, bildet sich beim Vermischen von trockenem Brom mit einer Lösung des Sulfürs in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff oder Aether als citronengelber, amorpher Niederschlag, der an feuchter Luft, rascher in Berührung mit warmem Wasser oder Alkohol, in Bromwasserstoff (oder Bromäthyl) und in Diäthylensulfoxyd zerfällt (1). Es entwickelt schon bei 70° Brom und schmilzt bei 96° unter reichlicher Entwickelung von Bromwasserstoff. *Diäthylensulfochlorür*, $(C_4H_4)_2$, S_4, Cl_4, setzt sich beim Einleiten von trockenem Chlor in die Lösung des Diäthylensulfürs in Schwefelkohlenstoff als weifser, amorpher, äufserst leicht zersetzbarer Körper ab, der mit Guthrie's (2) Aethylendichlorosulfid polymer ist. *Diäthylensulfojodür*, $(C_4H_4)_2S_4$, J_4, scheidet sich beim Ver-

(1) Crafts (in der S. 431 angef. Abhandl.) stellt für das Diäthylensulfobromür die Formel $C_4H_4S_2Br_2$ auf. Er fand ebenfalls, dafs es mit Wasser in krystallinisches Diäthylensulfoxyd, $C_4H_4S_2O_2$, und in Bromwasserstoff zerfällt. — (2) Jahresber. f. 1859, 482.

mischen von Jod mit einer gesättigten Lösung von Diäthylensulfür in Aether, Weingeist oder Schwefelkohlenstoff in monoklinometrischen, eisenschwarzen, im durchfallenden Licht rothen Nadeln ab, welche weder von Wasser noch von kochendem Alkohol zersetzt werden, unter 100° Jod verlieren und bei 132 bis 133° schmelzen. *Diäthylensulfoxyd*, $(C_4H_4)_2S_4$, O_4, entsteht sowohl durch Zersetzung der Chlor- oder Bromverbindung des Diäthylensulfürs mit Wasser, wie auch durch Behandlung des letzteren mit starker Salpetersäure. Es ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser und krystallisirt in langen weifsen Prismen oder in Rhomboëdern. Es ist neutral, geruchlos und nicht schmelzbar (1). Chlor erzeugt in seiner Lösung einen krystallinischen Niederschlag von *zweifach - gechlortem Diäthylensulfoxyd*, $(C_4H_3Cl)_2S_4O_4$, welches nur schwer in Alkohol, etwas leichter in Wasser löslich ist. *Sulfokohlensäure-Methylenäther*, C_2H_2, C_2S_2, S_4, scheidet sich bei gelindem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Jodmethylen mit Natriumsulfocarbonat als amorphes, gelblichweifses, in Wasser unlösliches, geruchloses Pulver aus, welches durch rauchende Salpetersäure in methylenschweflige Säure (Disulfomethol-säure) verwandelt wird. *Methylensulfür*, C_2H_2, S_2, setzt sich beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von

Aethylenmonosulfhydrat.

(1) Crafts (Compt. rend. LV, 332; Bull. soc. chim. 1862, 90; Rép. chim. pure IV, 394; Ann. Ch. Pharm. CXXV, 123; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 550; J. pr. Chem.. LXXXVIII, 188; Chem. Centr. 1863, 252) erhielt das Diäthylensulfoxyd, für welches er die Formel $C_4H_4S_2O_2$ aufstellt, in gleicher Weise durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Diäthylensulfür unter 100°. Es krystallisirt nach Ihm aus Wasser in spitzen Rhomboëdern mit Winkeln von etwa 73°. Beim halbstündigen Erhitzen des Diäthylensulfürs mit rauchender Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erzeuge sich ein anderes, in Wasser unlösliches, aus Salpetersäure in mikroscopischen Prismen krystallisirendes Oxydationsproduct, dessen Zusammensetzung der Formel $C_4H_4S_2O_4$ entspreche. Durch längere Einwirkung der Salpetersäure auf Diäthylensulfür bei 150° zerfalle es in Schwefelsäure und Kohlensäure.

Aethylenmonosulfhydrat. Einfach-Schwefelnatrium mit Jodmethylen als lockeres, weifses, unlösliches Pulver ab. Beim Erhitzen auf 150° verwandelt sich dasselbe (ähnlich wie das Aethylensulfür) in einen sublimirbaren Körper, der wahrscheinlich *Dimethylensulfür* $(C_2H_2)_2S_4$, und mit der von Girard (1) durch Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelkohlenstoff erhaltenen Verbindung identisch ist. Er krystallisirt in unerträglich zwiebelartig riechenden, langen monoklinometrischen Prismen, welche über 200° schmelzen und dem Diäthylensulfür analog sich verhalten. — *Sulfokohlensäure-Propylenäther*, C_6H_6, C_2S_2, S_4, erhält man leicht durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Brompropylen auf Natriumsulfocarbonat als dicke, bräunlichgelbe, in Wasser unlösliche, widerlich riechende Flüssigkeit. Sie hat bei 20° das spec. Gew. 1,31, ist nur im Wasserstoffstrom destillirbar und verwandelt sich durch schwächere Salpetersäure in eine hellgelbe harzige Masse, mit stärkerer Säure in propylenschweflige Säure. *Propylensulfür*, $C_6H_6S_2$, bildet sich beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelnatrium mit Brompropylen als weifses, amorphes, dem Aethylensulfür ähnliches Pulver, welches beim Erhitzen zerfällt ohne Bildung des polymeren (auch durch Einwirkung des Brompropylens auf Propylensulfocarbonat nicht entstehenden) Dipropylensulfürs. *Sulfokohlensäure-Butylenäther*, C_8H_8, C_2S_2, S_4 (spec. Gew. 1,26 bei 20°) und *Sulfokohlensäure-Amylenäther*, $C_{10}H_{10}$, C_2S_2, S_4 (spec. Gew. 1,073) werden wie die entsprechende Propylenverbindung erhalten, sind dünnflüssiger als diese und mehr oder weniger gelbbraun.

Taurin. H. Kolbe (2) hat Näheres angegeben über die (schon im Jahresbericht f. 1859, 451 vorläufig erwähnte) Bildung

(1) Jahresber. f. 1856, 295. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 33; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 193; Chem. Centr. 1862, 629; Ann. chim. phys. [3] LXV, 359; Rép. chim. pure IV, 363; Chem. Soc. J. XV, 94.

des Taurins aus Isäthionsäure. Das Taurin krystallisirt aus rauchender Salzsäure oder Salpetersäure unverändert, es nimmt in salzs. Gas nicht an Gewicht zu und bildet weder mit Chlorkalium noch mit Platinchlorid eine Verbindung. Eine wässerige Lösung desselben, welche durch absoluten Alkohol reichlich gefällt wird, bleibt dagegen beim Vermischen mit alkoholischem Ammoniak oder Kali vollkommen klar; beim Verdunsten des Ammoniaks oder beim Einleiten von Kohlensäure in die kalische Lösung scheidet sich unverändertes Taurin aus. Bleioxydhydrat löst sich reichlich in heifsem wässerigem Taurin; die Lösung setzt an der Luft kohlens. Bleioxyd ab. Eine Mischung von 60 Grm. (1 Aeq.) trockenem isäthions. Kali und 150 Grm. (2 Aeq.) Phosphorsuperchlorid erwärmt sich unter reichlicher Entwickelung von Salzsäure bis zum Sieden und bei weiterem Erhitzen destillirt anfangs Phosphoroxychlorid, dann ein ölartiges, heftig senfölähnlich riechendes Liquidum über, welches, nach fractionirter Destillation und Auffangen des bei 200° übergehenden Antheils, aus *Chloräthylschwefelsäurechlorid*, $C_4H_4Cl(S_2O_4)Cl$ (neben wenig Isäthionsäurechlorid, $C_4H_5O_2(S_2O_4)Cl$) besteht. Dasselbe wird bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser nur sehr langsam zersetzt, bei 100° zerfällt es damit in Salzsäure und in Chloräthylschwefelsäure; es löst sich leicht in Kali und Ammoniak und erzeugt, in alkoholischer Lösung auf 100° erhitzt, nicht die entsprechende Aethylverbindung. Die saure, durch Einwirkung von Wasser bei 100° entstandene Lösung hinterläfst beim Verdampfen einen zum gröfsten Theil aus Chloräthylschwefelsäure bestehenden Rückstand, aus dessen wässeriger Lösung durch Schütteln mit kohlens. Silber in der Kälte, Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure und Umkrystallisiren der in wenig kaltem Wasser gelösten Salzmasse grofse, klare, rhombische Prismen von chloräthylschwefels. Silber, $C_4H_4Cl(S_2O_4)O, AgO$, erhalten werden. In der Siedehitze wird die wässerige Lösung dieses Salzes, jedoch stets un- Taurin.

Taurin. vollständig, unter Bildung von Chlorsilber (und wahrscheinlich von Isäthionsäure) zersetzt. Die durch Fällen des Silbers mit Schwefelwasserstoff erhaltene wässerige Säure reagirt stark sauer, verändert sich nicht in der Siedehitze und liefert, über Schwefelsäure verdunstet, sehr zerfliefsliche und leicht schmelzbare Krystalle. Die Salze zersetzen sich beim Kochen mit freiem Alkali in Chlormetall und muthmafslich in isäthions. Salz. Mit Zink entwickelt die wässerige Säure Wasserstoff ohne Bildung von Salzsäure. Auch der bei Anwendung zweier amalgamirter Zinkplatten electrolytisch entwickelte Wasserstoff bewirkt in *saurer* Lösung keine Zersetzung; in *alkalischer* Lösung, sowie durch Natriumamalgam in der Kälte, erfolgt jedoch sehr leicht Substituirung des Chlors. Erhitzt man trockenes chloräthylschwefels. Silber in zugeschmolzenem Rohr mit überschüssigem concentrirtem wässerigem Ammoniak (1) mehrere Stunden auf 100°, verdampft dann die (mit wenig Salzsäure völlig von Silber befreite) Lösung und vermischt mit starkem Alkohol, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag von Taurin, gemengt mit undurchsichtigen, warzigen Krystallen (wahrscheinlich Amide des Taurins und der Isäthionsäure). Man entfernt letztere durch Kochen mit Kalilauge, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt und Vermischen der eingeengten alkalischen Lösung mit 20 Vol. absoluten Alkohols. Das stark verdampfte und mit Salzsäure neutralisirte Filtrat setzt dann, mit viel Alkohol vermischt, fast reines Taurin ab. Statt des Silbersalzes läfst sich auch die durch Zersetzung des Chloräthylschwefelsäurechlorids mit Wasser erhaltene rohe Säure zur Darstellung des Taurins anwenden. Sie wird nach dem Verjagen der Salzsäure mit Ammoniak neutralisirt und das eingetrocknete Salz mit überschüssigem Ammoniak anhaltend auf 100° erhitzt. Man kocht dann die Lösung mit

(1) Weingeistiges Ammoniak erzeugt unter diesen Umständen kein Taurin, sondern eine andere krystallinische Verbindung.

Bleioxydhydrat bis zur Entfernung von allem Ammoniak, entfernt aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff und verdampft, wo unreines Taurin anschiefst.

Acetylen.

Berthelot (1) hat, im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen (2) über die Bildung von Kohlenwasserstoffen, die Resultate weiterer von Ihm in dieser Richtung angestellter Versuche mitgetheilt. 1) Reines Sumpfgas (auch das mit Ameisensäure, also mit Wasser und Kohlenoxyd erhaltene) erleidet in hoher Temperatur oder besser durch Einwirkung des Funkens eines kräftigen Inductionsapparats eine merkwürdige Umwandlung, sofern ein Theil des Gases in seine Elemente zerlegt wird, während ein anderer sehr beträchtlicher Theil, nach der Gleichung $2 C_2H_4 = C_4H_2 + H_6$ zu Acetylen sich verdichtet. Man erhält letzteres leicht in grofser Menge, indem man aus dem so erzeugten Gas die Kupferverbindung darstellt. 2) Das Acetylen verwandelt sich, wie schon im Jahresbericht für 1860, 427 erwähnt ist, durch Wasserstoffaddition in Aethylen, wenn man wässeriges Ammoniak bei Gegenwart von Acetylenkupfer auf Zink einwirken läfst. Das sich entwickelnde Gas besteht aus Aethylen, Wasserstoff und etwas unverändertem Acetylen. Behandelt man dieses Gasgemenge mit ammoniakalischem Kupferchlorür, so werden von diesem die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n-2}$ (also Acetylen) und die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n}$ (also Aethylen) absorbirt; aber das Acetylen bildet eine unlösliche, durch Kochen der Flüssigkeit nicht zersetzbare Verbindung, während das einfach gelöste Aethylen beim Sieden wieder entweicht. 3) Das Aethylen läfst sich seinerseits wieder durch Wasser-

(1) Compt. rend. LIV, 515; Instit. 1862, 78; Rép. chim. pure IV, 134 (Berichtigung IV, 171); Chem. News VI, 115; Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 207; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 338; J. pr. Chem. LXXXVII, 51; Chem. Centr. 1862, 797. Alle von Berthelot seit drei Jahren über das Acetylen veröffentlichten Arbeiten finden sich in Ann. chim. phys. [3] LXVII, 52 zusammengestellt. — (2) Jahresber. f. 1856, 422; f. 1857, 426; f. 1858, 188.

Acetylen. stoffaddition in Aceten C_4H_6 umwandeln. Man erreicht diefs auf dem von Berthelot schon früher angegebenen Weg durch Zerlegung des Bromäthylens mit Jodkalium und Wasser : $4 C_4H_4J_2 + 4 H_2O_2 = 3 C_4H_6 + 6 HJ + J_2 + 2 C_2O_4$. 4) Das Sumpfgas geht (wie schon früher ermittelt wurde) durch Einwirkung von Kohlenoxyd in Propylen über : $2 C_2H_4 + C_2O_2 = C_6H_6 + H_2O_2$; und 5) liefert es, in einer schwer schmelzbaren Röhre bis zur Erweichung des Glases erhitzt, eine kleine Menge Naphtalin : $10 C_2H_4 = C_{20}H_8 + H_{32}$. Die durch progressive Condensation aus dem Sumpfgas hervorgehenden Kohlenwasserstoffe sind demnach : C_4H_2, C_4H_4, C_4H_6, C_6H_6 und $C_{20}H_8$.

Berthelot (1) hat ferner mit Erfolg versucht, das Acetylen direct aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammenzusetzen. Es dient dazu die in Gasretorten sich absetzende sehr dichte Kohle, welche durch Glühen, zuerst an der Luft, dann während $1^1/_2$ Stunden in einem Strom von Chlorgas gereinigt wird. Erhitzt man diese Kohle in einem Strom von Wasserstoffgas, selbst bis zum Schmelzen des Porcellans, so entsteht kein Acetylen. Auch der zwischen der Kohle in Wasserstoffgas überspringende Inductionsfunken bewirkt die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs nicht. Aber unter dem Einflufs des electrischen Flammenbogens, welchen man zwischen Spitzen gereinigter Kohle in einem Strom von reinem Wasserstoffgas hervorbringt, erfolgt die Vereinigung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu Acetylen, C_4H_2, welches sich durch Einleiten des Gases in ammoniakalische Kupferchlorürlösung in Form der rothen Kupferverbindung abscheiden und daraus mittelst Salzsäure in reinem Zustand wieder entwickeln

(1) Compt. rend. LIV, 640; Instit. 1862, 97; J. pharm. [3] XLI, 473; N. Arch. ph. nat. XIV, 93; Rép. chim. pure IV, 170; Chem. News V, 184; Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 212; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 270; J. pr. Chem. LXXXV, 376; Dingl. pol. J. CLXV, 148.

läfst (1). Bei Fortsetzung seiner Versuche fand Berthelot (2), dafs durch sechsstündiges heftiges Glühen im Chlorstrom vom Wasserstoff befreite Holzkohle unter der Einwirkung des electrischen Flammenbogens weniger Acetylen giebt, als die bei den ersten Versuchen angewendete Gaskohle. Er schreibt diefs dem Umstand zu, dafs die erstere Kohle wegen ihrer geringeren Dichte sich in dem Gasstrom viel schwieriger so stark erhitzen lasse, wie die compacte Gaskohle. Mit natürlichem Graphit entsteht aber das Acetylen fast so reichlich wie mit Gaskohle. Mit Chlor, Brom und Jod liefs sich keine chemische Einwirkung wahrnehmen, als dieselben zwischen die Kohlespitzen in den Flammenbogen gebracht wurden. Reiner Stickstoff verbindet sich ebenfalls nicht mit reiner Kohle. Durch Acetylen.

(1) Berthelot bespricht noch die von Morren (Jahresber. f. 1859, 34) ohne nähere Beweisführung gemachte Angabe, dafs bei dem Ueberspringen der Funken eines Inductionsapparates zwischen Kohlespitzen in Wasserstoffgas sich ein Kohlenwasserstoff bilde. Morren (Compt. rend. LIV, 783) hat dann über sein Versuchsverfahren und die Art, wie er auf die Bildung eines Kohlenwasserstoffs schlofs, einige Mittheilungen gemacht. Aus einer Erwiederung hierauf von Berthelot (Compt. rend. LIV, 1043) heben wir hervor, dafs er Morren's Angabe, Kohlenstoff und Stickstoff verbänden sich unter dem Einflufs electrischer Funken direct zu Cyan, bei Anwendung ganz reiner Kohle nicht bestätigt fand. Bei einer Wiederholung seiner früheren Versuche erhielt nun Morren (Compt. rend. LV, 51; Instit. 1862, 231; J. pr. Chem. LXXXVII, 49) mit durch Chlor gereinigter Kohle und mittelst 20 Bunsen'scher Elemente und eines von Ihm selbst zusammengestellten Apparats bestimmt Acetylen (in vier Stunden 48 CC.). Berthelot (Compt. rend. LV, 136; Instit. 1862, 264) antwortet hierauf, dafs der Erfolg dieses (von dem früheren ganz verschiedenen) Versuchs dem Umstand zuzuschreiben sei, dafs bei der von Morren angewendeten, mit der Bestimmung der Inductionsmaschine in keinem Verhältnifs stehenden Anzahl von Elementen ein electrischer Flammenbogen erzeugt wurde, welcher nach seinen Versuchen die wesentliche Bedingung für die Bildung des Acetylens ist. — (2) Compt. rend. XLIV, 1042; Instit. 1862, 146; Rép. chim. pure IV, 266; N. Arch. ph. nat. XIV, 286; Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 214; Chem. Centr. 1862, 508; J. pr. Chem. LXXXVI, 500.

Acetylen. Chlor nicht gereinigte Gaskohle lieferte mit 1/2 Liter trockenem Stickstoff etwa 0,004 Grm. Cyanammonium; mit gereinigter Kohle erzeugte 1 Liter Stickstoff nur eine unwägbare Spur einer Cyanverbindung. Berthelot überzeugte sich ferner durch erneute Versuche (1), dafs gereinigte Kohle, wenn man zwischen zwei Stücken derselben in Wasserstoffgas einen Strom von Inductionsfunken mittelst eines kräftigen Ruhmkorff'schen Apparats auf kürzere oder weitere Distanz überspringen läfst, kein Acetylen bildet. Wenn auch ungereinigte Kohle aus Gasretorten unter diesen Umständen eine Spur Acetylen zu bilden schien, betrachtet Er es doch als feststehend, dafs die Vereinigung von freiem Kohlenstoff und freiem Wasserstoff, welche unter dem Einflufs des electrischen Flammenbogens vor sich geht, durch Inductionsfunken nicht bewirkt wird.

Durch den Inductionsfunken wird das Acetylen, nach Berthelot (2), unter Ausscheidung von Kohle zersetzt. Mit Chlor gemengt kann es unter Ausscheidung von Kohle detoniren ($C_4H_2 + Cl_2 = C_4 + 2HCl$), oder auch sich nach gleichen Vol. zu einer dem Chloräthylen ähnlichen ölartigen Verbindung, $C_4H_2Cl_2$, vereinigen. Das Acetylen bildet sich in geringer Menge beim Durchleiten von Chlormethyl durch ein nicht bis zum Dunkelrothglühen erhitztes Rohr oder beim Ueberleiten von mit Salzsäuregas gemengtem Kohlenoxyd über rothglühendes Siliciummagnesium. Es scheint aber *nicht* zu entstehen beim Leiten von Wasserdampf über gereinigte Holzkohle, bei der Einwirkung des Inductionsfunkens auf eine Mischung von Wasserstoff und Kohlenoxyd, beim Leiten eines Gemenges

(1) In der nachstehend [unter (2)] citirten Abhandl. — (2) Compt. rend. LIV, 1044; Rép. chim. pure IV, 266; Instit. 1862, 156; Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 214, 215; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 340; J. pr. Chem. LXXXVI, 500; LXXXVII, 47; Chem. Centr. 1862, 508; N. Arch. ph. nat. XIV, 286.

von Wasserstoff und Kohlenoxyd über reines Eisen bei Roth- bis Weifsglühhitze, oder bei der Einwirkung von salzs. Gas auf ein stark geglühtes Gemenge von Thonerde und Kohle. Es bildet sich im Allgemeinen beim Durchleiten einer organischen Substanz durch ein rothglühendes Rohr, aber nicht bei der trockenen Destillation einer organischen Substanz oder des Salzes einer organischen Säure in einer Retorte. Die Kupferverbindung des Acetylens erhält man durch Einwirkung des Gases auf eine Lösung von Kupferchlorür oder von schwefligs. Kupferoxydul in Ammoniak, oder auf eine mit Aetzkali vermischte wässerige Lösung von Kupferchlorür in Chlorkalium. Die Verbindung ist frei von Stickstoff oder Chlor, aber nicht von Sauerstoff; sie ist leicht veränderlich und von wechselnder, der Formel $C_4Cu_2H + n\,Cu_2O$ entsprechender Zusammensetzung (1). Aus der Anwesenheit von Sauerstoff erklärt sich die explosive Eigenschaft der Verbindung. Die Explosion erfolgt bei etwa 120° unter Bildung von Kupfer, Kohle, Wasser, Kohlensäure und etwas Kohlenoxyd. Acetylen.

Kohlenstoffcalcium (wie es aus der von Caron dargestellten Legirung von Zink und Calcium in Berührung mit Kohle in sehr hoher Temperatur entsteht) zerfällt nach Wöhler (2) mit Wasser in Kalkhydrat und in Acetylen, C_4H_2.

Das Acetylen ist nach Berthelot (3) ein Bestandtheil des Leuchtgases, aus welchem es, wie sich schon aus den

(1) Die von Miasnikoff (Jahresber. f. 1861, 647) aufgestellte Formel $C_4H_2Ag_2$ für die Silberverbindung steht mit der obigen für die Kupferverbindung nicht im Einklang. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 220; Götting. Nachr. 1862, 374; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 723; Chem. Centr. 1862, 976. — (3) Compt. rend. LIV, 1070; Instit. 1862, 174; Rép. chim. pure IV, 267; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 357; J. pr. Chem. LXXXVI, 498; Chem. Centr. 1862, 509; Dingl. pol. J. CLXV, 149.

Acetylen. früheren Angaben von Vogel und Reischauer (1) sowie von Böttger (2) ergiebt, als Metallverbindung abgeschieden werden kann. Obwohl es nur wenige Zehntausendtel des Volums des Leuchtgases ausmacht, so ist seine Anwesenheit in letzterem durch die bedeutende Leuchtkraft wie durch den characteristischen Geruch (an welchem bei dem Leuchtgas aufser dem Acetylen auch Schwefelkohlenstoff, Benzol und Naphtalin Antheil haben) von Wichtigkeit.

Crova (3) beobachtete, dafs metallisches Kupfer in einem feuchten Gemenge von Acetylen und Luft anlief und schwarz wurde. Fein vertheiltes, aus Oxyd mittelst Wasserstoff reducirtes Kupfer absorbirte von einem solchen Gasgemenge, namentlich bei Gegenwart von Ammoniak, eine beträchtliche Menge unter Bildung von Acetylenkupfer, welches beim Erhitzen in Folge eines Gehalts von Kupferoxyd heftiger als die reine Verbindung explodirte. Crova vermuthet, wie früher schon Torrey (4), dafs die beim Reinigen von kupfernen Leitungsröhren des Leuchtgases beobachteten Explosionen durch Acetylenkupfer veranlafst würden. Auch J. Nicklès (5) deutet an, dafs die Bildung von Acetylenkupfer auf diesem Wege schon beobachtet war.

Von den Beobachtungen von Sawitsch (6) ausgehend, hat Reboul (7) das Verhalten des gebromten Aethylenbromürs, C_4H_3Br, Br_2, gegen Kali näher untersucht. Beim

(1) Jahresber. f. 1858, 208. — (2) Jahresber. f. 1859, 219. — (3) Compt. rend. LV, 435; Instit. 1862, 360; N. Arch. ph. nat. XV, 278; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 598; J. pr. Chem. LXXXVIII, 124; Dingl. pol. J. CLXVI, 290; Chem. Centr. 1863, 80; Chem. News VII, 2. — (4) Jahresber. f. 1859, 222. — (5) Compt. rend. LV, 505; Instit. 1862, 314. — (6) Jahresber. f. 1860, 430; f. 1861, 646; vgl. auch Lennox, Jahresber. f. 1861, 652. — (7) Compt. rend. LIV, 1229; Instit. 1862, 218; Bull. soc. chim. 1862, 75; Rép. chim. pure IV, 295; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 267; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 402; Chem. Centr. 1862, 510; J. pr. Chem. LXXXVIII, 331.

Eintröpfeln der genannten Bromverbindung in überschüssige und siedende alkoholische Kalilösung, die in einem Kolben enthalten ist, aus welchem vorher durch Kochen die Luft entfernt wurde, entwickelt sich, neben den Dämpfen von Alkohol und gleichzeitig entstehendem zweifach-gebromtem Aethylen, $C_4H_2Br_2$, ein Gas (aus 20 Grm. der Bromverbindung 1,5 Liter), welches — nach dem Waschen in mit Wasser und mit Kohlensäure erfüllten Flaschen, Auffangen über Quecksilber und Entziehung der Kohlensäure durch Kali — an der Luft sich von selbst entzündet und von ammoniakalischem Kupferchlorür oder von salpeters. Silber vollständig absorbirt wird. Das Gas, dessen Eigenschaften S. 444 näher angegeben sind, ist ein Gemenge von Acetylen mit selbstentzündlichem gebromtem Acetylen, C_4HBr. Leitet man es durch abgekühltes, unter einer Schichte Wasser befindliches Brom, so entstehen zwei Bromverbindungen, eine feste, C_4HBr_3, Br_2 (aus dem gebromten Acetylen), und eine flüssige, $C_4H_2Br_2$, Br_2 (aus dem Acetylen). Die feste Verbindung, das *dreifach-gebromte Bromäthylen*, C_4HBr_3, Br_2, riecht nach der Behandlung mit wässerigem Kali und Umkrystallisiren aus Alkohol campherartig, schmilzt gegen 48 bis 50°, krystallisirt aus Alkohol in oft 1 Centim. langen Prismen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether und zersetzt sich in der Wärme. Die flüssige Verbindung, das *zweifach-gebromte Bromäthylen*, $C_4H_2Br_2$, Br_2, enthält von der festen gelöst und wird im reinen Zustande durch Einleiten von Acetylen in Brom erhalten (neben wenig einer noch nicht näher untersuchten, bei 100° nicht schmelzenden, in dünnen Blättchen krystallisirenden Substanz), bequemer aber durch directe Einwirkung von Brom auf (bei 88° siedendes) zweifach-gebromtes Aethylen. Es hat das spec. Gew. 2,88 bei 22°, löst sich nicht in Wasser und zersetzt sich bei der Destillation theilweise. Erhitzt man dreifach-gebromtes Bromäthylen, C_4HBr_3, Br_2 (oder ein Gemenge desselben mit zweifach-gebromtem Bromäthylen, $C_4H_2Br_2$,

Acetylen.

Acetylen. Br_2), mit Brom und Wasser 15 bis 20 Stunden auf 100° oder besser nur einige Stunden auf 180°, so entsteht, neben Bromwasserstoff, *Anderthalb-Bromkohlenstoff*, C_4Br_6, als letztes Glied der Reihe. Man trennt ihn nach dem Verdunsten des freien Broms durch heifsen Alkohol von der flüssigen Bromverbindung. Er löst sich nur schwer in selbst heifsem Alkohol und Aether, leicht aber in Schwefelkohlenstoff und krystallisirt daraus in ziemlich dicken, durchsichtigen, geraden rectangulären Prismen mit Abstumpfungen an zwei Kanten der Basis und seitlich an den Kanten der Flächen. Bei 200 bis 210° zerfällt er, ohne vorherige Schmelzung, in Brom und in schmelzbaren, flüchtigen Einfach-Bromkohlenstoff, C_4Br_4. Letzterer verwandelt sich mit Brom auf 100° erhitzt wieder vollständig in Anderthalb-Bromkohlenstoff. — Das oben erwähnte, durch Zersetzung der Bromverbindung C_4H_3Br, Br_2 mit alkoholischer Kalilösung entstehende Gas erhitzt sich, nach einer weiteren Mittheilung Reboul's (1), an der Luft mit phosphorescirendem Schein und Bildung weifser, stark riechender, Bromwasserstoff enthaltender Dämpfe ohne Abscheidung von Kohle. In reinem Sauerstoff detonirt es sofort mit purpurfarbener Flamme, Bildung von Bromwasserstoff, Wasser, Kohlensäure und reichlichem Absatz von Kohle. Dafs in diesem Gasgemenge neben Acetylen gebromtes Acetylen, C_4HBr, vorhanden ist, ergiebt sich aus dem Umstand, dafs es von Brom vollständig unter Bildung von $C_4H_2Br_4$ und C_4HBr_5 aufgenommen wird (während reines Acetylen nur $C_4H_2Br_4$ erzeugt), und ferner daraus, dafs es von einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung unter Bildung eines rothen Niederschlags und von Bromammonium und Kupferoxyd, welche gelöst bleiben, absorbirt wird. Reboul drückt die Bildung der rothen Kupfer-

(1) Compt. rend. LV, 136; Instit. 1862, 256; Rép. chim pure IV, 348; Ann. Ch. Pharm. CXXV, 81; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 484; J. pr. Chem. LXXXVIII, 183; Chem. Centr. 1862, 862.

verbindung durch die Gleichung : $C_4HBr + 3\,Cu_2O = C_4HCu_2 + BrCu + 3\,CuO$ aus, sofern Er fand, dafs wenn man ein bestimmtes Gasvolum (von ermitteltem Bromgehalt) durch ein bekanntes Vol. ammoniakalischen Kupferchlorürs absorbiren läfst, auf jedes Aeq. Brom sich 4 Aeq. Kupferoxyd lösen. Aus der abgeschiedenen, durch Decantiren gewaschenen Kupferverbindung läfst sich mit Leichtigkeit durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure reines Acetylen darstellen, dem höchstens 1 bis 2 pr. M. eines bromhaltigen Körpers beigemengt ist und das sich von dem von Berthelot untersuchten nur darin unterscheidet, dafs es bei der Einwirkung von Brom die Bromverbindung $C_4H_2Br_4$, neben etwa 6 bis 8 pC. einer krystallinischen Verbindung C_4HBr_3 liefert. Das gebromte Acetylen läfst sich nicht rein darstellen. Ein 80 bis 85 pC. enthaltendes Gasgemenge erhält man, wenn man die in der ersten Waschflasche abgeschiedene bromhaltige Flüssigkeit (eine Lösung von gebromtem Acetylen, C_4HBr, in zweifach-gebromtem Aethylen, $C_4H_2Br_2$, welche wegen ihrer Entzündlichkeit nur mit Vorsicht zu handhaben ist) in einem mit Kohlensäure gefüllten Destillationsapparat gelinde erwärmt, bis (gegen 80°) das zweifach-gebromte Aethylen überzugehen beginnt. Das Gas beträgt das 50- bis 60fache Vol. der Flüssigkeit, nachdem man durch rasches Schütteln mit wässerigem Kali die Kohlensäure entfernt hat. Es entzündet sich von selbst an der Luft und brennt mit purpurfarbener Flamme, während ein nur 35 bis 40 pC. gebromtes Acetylen enthaltendes Gasgemenge sich an der Luft nur unvollständig ohne glänzende Flamme und ohne Ausscheidung von Kohle oxydirt und nur in reinem Sauerstoff sich sofort entzündet. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, verdichtet sich bei etwa 3 Atmosphären zu einer Flüssigkeit, löst sich ziemlich in Wasser und sehr leicht in zweifach-gebromtem Aethylen (letzteres löst 50 bis 60 Vol. gebromtes Acetylen und nur 2 Vol. Acetylen). Durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf die Bromverbindung $C_4H_3Br_3$

Acetylen. entstehen demnach : 1) zweifach-gebromtes Aethylen $C_4H_2Br_2$; 2) gebromtes Acetylen C_4HBr (durch Austreten von je 1 Mol. Bromwasserstoff) und 3) Acetylen, C_4H_2 (durch Austreten von BrH und Br_2). Im letzteren Fall oxydirt das ausgetretene Brom lediglich den Alkohol, denn es findet sich in dem Rückstand ameisens., aber kein broms. Kali. Das zweifach-gebromte Bromäthylen, $C_4H_2Br_2, Br_2$, liefert bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung entsprechend der Gleichung : $C_4H_2Br_4 - HBr - Br_2 = C_4HBr$, sofort ein mit purpurfarbener stark rufsender Flamme brennendes Gas, welches neben wenig Acetylen nur gebromtes Acetylen enthält.

Berthelot (1) theilt, im Anschlufs an die vorstehenden Untersuchungen Reboul's, mit, dafs er schon vor zwei Jahren das Acetylenbromür, $C_4H_2Br_2$, durch Einleiten von Acetylen (2) in mit Wasser überschichtetes überschüssiges Brom und Behandlung des Products mit Kali als farbloses Oel erhalten habe. Bei der Destillation ging ein kleiner Theil bei etwa 130° über, dann stieg der Siedepunkt rasch auf 250° unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Er schliefst hieraus, dafs die Verbindung C_4H_2, Br_2 (welche mit dem gebromten Aethylen $C_4H_2Br_2$ isomer ist und nahezu denselben Siedepunkt hat) in der Wärme eine polymere Umwandlung in eine nicht unzersetzt flüchtige Substanz erleide. Der eine Körper gehöre der Acetylen-, der andere (wie auch die Reboul'sche Verbindung $C_4H_2Br_4$) der Aethylen-Reihe an. Berthelot vermuthet ferner, dafs schon Perrot (3) die Bromverbindungen $C_4H_2Br_2$ und $C_4H_2Br_4$ mittelst der bei Zersetzung des Alkohols durch electrische Funken entstehenden Gase erhalten habe. Das verschiedene Verhalten des

(1) Instit. 1862, 219; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 272. — (2) Das hierzu dienende Acetylen wurde aus der Kupferverbindung durch Salzsäure abgeschieden; die Kupferverbindung war mit dem durch Zersetzung von Aether in einer rothglühenden Röhre entstehenden Gas erhalten. — (3) Jahresber. f. 1858, 394.

Acetylens gegen einen und denselben anderen Körper lasse sich auch darin erkennen, dafs es mit dem gleichen Vol. Chlor im diffusen Licht bald unter Ausscheidung von Kohle rasch verbrenne, bald sich langsam damit zu einer flüssigen Verbindung verdichte; ebenso zeige die Acetylenschwefelsäure wechselnde Eigenschaften. Mit Jod ist das Acetylen, auch bei 100°, nicht verbindbar.

C. Than (1) hat die Löslichkeit des Propylengases in luftfreiem Wasser ermittelt. Er berechnet aus den Resultaten von 22 bei fünf verschiedenen Temperaturen angestellten Versuchen für die Absorptionscoëfficienten (c) zwischen 0 und 20° die nachstehenden Werthe : Propylen.

t.	c.	t.	c.	t.	c.	t.	c.
0°	0,4465	5°	0,3493	10°	0,2796	15°	0,2366
1°	0,4249	6°	0,3344	11°	0,2689	16°	0,2312
2°	0,4045	7°	0,3183	12°	0,2592	17°	0,2269
3°	0,3841	8°	0,3044	13°	0,2505	18°	0,2237
4°	0,3669	9°	0,2915	14°	0,2439	19°	0,2216
						20°	0,2205.

Das verwendete Propylengas war aus Jodallyl mit Quecksilber und Salzsäure dargestellt. Dem Quecksilber wurde (da reines Quecksilber fast kein Gas entwickelte) $^1/_2$ bis 1 pC. Zink zugesetzt und das Gas (um das Auftreten von Wasserstoff zu vermeiden) in der Art entbunden, dafs das zinkhaltige Quecksilber in einem Kugelapparat durch eine Schichte Jodallyl von der concentrirten Salzsäure getrennt blieb. Das Gas war völlig von rauchender Schwefelsäure absorbirbar und erwies sich auch bei der Analyse als rein.

Zinkäthyl setzt sich nach Versuchen von R. Rieth und F. Beilstein (2) mit Zweifach-Chlorkohlenstoff unter heftiger Einwirkung um unter Bildung von Chlorzink, Chloräthyl, Aethylen und Propylen, entsprechend der Glei-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 187. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 242; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 518; Chem. Centr. 1862, 1006.

Propylen. chung : $C_2Cl_4 + 3ZnC_4H_5 = C_8H_8 + C_4H_4 + 3ZnCl + C_4H_5Cl$. Leitet man die beim allmäligen Vermischen des Zweifach-Chlorkohlenstoffs mit dem Zinkäthyl sich entwickelnden flüchtigen Producte zuerst durch eine gut erkältete Röhre, dann durch alkoholisches Schwefelkalium, wässerige Kalilauge und zuletzt durch Brom, so verdichtet sich in der Röhre Chloräthyl, während in dem letzten, das Brom enthaltenden Kugelapparat sich ein Gemenge von Bromäthylen und Brompropylen ansammelt, welches bei 135° siedet und durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden kann. — Anderthalb-Chlorkohlenstoff zerfällt mit Zinkäthyl unter Bildung von Einfach-Chlorkohlenstoff und Chloräthyl : $C_4Cl_6 + ZnC_4H_5 = C_4Cl_4 + ZnCl + C_4H_5Cl$. — Einfach-Chlorkohlenstoff scheint bei gewöhnlichem Druck kaum auf Zinkäthyl einzuwirken. — Erhält man Chloroform mit Zinkäthyl in gelindem Sieden, bis letzteres ganz zersetzt ist, so bildet sich (neben wenig Aethylen und Propylen) hauptsächlich *Amylen*, welches sich in der abgekühlten Röhre in beträchtlicher Menge condensirt.

Amylen. A. Wurtz (1) hat gefunden, daſs die direct aus Jodwasserstoff und Amylen erzeugte Verbindung mit dem aus Amylalkohol dargestellten Jodamyl nicht identisch, sondern nur isomer ist. Das bei 146° siedende Jodamyl (aus Amylalkohol) zersetzt sich mit Silberoxyd und Wasser erst bei 100° unter Bildung von Jodsilber und Amylalkohol nebst wenig Amyläther. Das jodwasserstoffs. Amylen siedet gegen 130° unter theilweiser Zersetzung; es zerfällt selbst bei 0° mit feuchtem Silberoxyd sofort und unter Wärmeentwickelung in Jodsilber, in einen dem Amylalkohol isomeren Körper als Hauptproduct und in eine gewisse Menge Amylen. Letzteres geht bei fractionirter Destillation zuerst über und dann zwischen 105 und 108° eine Flüssig-

(1) Compt. rend. LV, 370; Rép. chim. pure IV, 396; J. pharm. [3] XLII, 326; Ann. Chem. Pharm. CXXV, 114; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 563; Chem. Centr. 1863, 155.

keit von der Zusammensetzung des Amylalkohols, aber von ganz verschiedenem, durchdringend ätherartigem Geruch und dem spec. Gew. 0,829 bei 0°. Wurtz nennt diesen Körper *Amylenhydrat*. Er verwandelt sich durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure nicht in Amylschwefelsäure wie der Amylalkohol, sondern in Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_n (Diamylen und Triamylen). Aus Jodamyl entsteht erst bei 100° und zwar durch Einwirkung von in Aether zertheiltem essigs. Silber neben Jodsilber nur essigs. Amyl; mit jodwasserstoffs. Amylen vollendet sich die Reaction schon bei 0° unter Bildung von Jodsilber, Amylen, Essigsäure und einer kleinen Menge eines zwischen 120 und 130° siedenden Körpers, welcher bei der Zusammensetzung des essigs. Amyls einen ganz verschiedenen Geruch besitzt. Das bei 110° siedende, durch directe Vereinigung gebildete Bromwasserstoffamylen verhält sich gegen feuchtes Silberoxyd ganz wie das jodwasserstoffs. Amylen. Wurtz giebt für diese Körper, welche zu dem Amylglycol in gewisser Beziehung stehen, die folgenden rationellen Formeln : Amylen.

Amylwasserstoff	$(C_{10}H_{11})'H$	Bromamylen	$(C_{10}H_{10})''\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$
Bromamyl	$(C_{10}H_{11})'Br$	Bromwasserstoffs. Amylen	$(C_{10}H_{10})''\left\{\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right.$
Amylalkohol	$\left.\begin{matrix}(C_{10}H_{11})'\\H\end{matrix}\right\}O_2$	Amylenhydrat	$(C_{10}H_{10})''\left\{\begin{matrix}H\\HO_2\end{matrix}\right.$
Amylglycol	$\left.\begin{matrix}(C_{10}H_{10})''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$	Bromwasserstoffs. Amylglycol	$(C_{10}H_{10})\left\{\begin{matrix}''Br\\HO_2\end{matrix}\right.$

Er deutet an, daſs die dem Amylen nahestehenden Kohlenwasserstoffe (Caproylen, Oenanthylen, Caprylen) wahrscheinlich homologe Verbindungen liefern werden, daſs aber die niedrigeren Glieder nur eine Verbindungsreihe bilden, sofern der durch directe Vereinigung von Propylen mit Jodwasserstoff erhaltene Körper denselben Siedepunkt (92°) wie das Jodpropyl besitzt und mit feuchtem Silberoxyd einen Alkohol liefert, der sich in Propylschwefelsäure umwandeln läſst.

Diamylenoxyd.

A. Bauer (1) hat das Diamylenbromür, $C_{20}H_{20}Br_2$, dessen Darstellung schon im Jahresber. f. 1861, 661 mitgetheilt ist, in das entsprechende *Diamylenoxyd*, $C_{20}H_{20}O_2$, umgewandelt. Die gut abgekühlte ätherische Lösung des Diamylenbromürs wird nach und nach auf fein gepulvertes essigs. Silber gegossen, welches bei 130 bis 150° getrocknet ist und sich in einem langhalsigen, mit Eiswasser umgebenen Kolben befindet. Nach mehrstündigem Stehen, zuerst im Eiswasser dann an der Luft, versetzt man die Mischung mit Essigsäure (wohl auch mit Alkohol) und erwärmt sie im Wasserbad, bis nach Verjagung des Aethers alles Silber in Bromsilber übergegangen ist, was daran erkannt wird, dafs eine Probe des Silbersalzes vollständig und gleichmäfsig schmilzt. Die Masse wird dann nach dem Abkühlen mit Aether ausgezogen, zuletzt zwischen Leinwand geprefst und der Auszug, nach dem Verjagen des Aethers, im Oelbad der Destillation unterworfen. Der bei 140° übergehende Antheil ist ein Gemenge von einfach- und zweifach-essigs. Diamylen $\left(\left.\begin{matrix}C_{20}H_{20}\\(C_4H_3O_2)_2\end{matrix}\right\}O_4\right.$ und $\left.\left.\begin{matrix}C_{20}H_{20}\\(C_4H_3O_2)H\end{matrix}\right\}O_4\right)$; zwischen 100 bis 140° destillirt hauptsächlich Alkohol und Essigsäure, aus welchen sich durch Wasser noch essigs. Diamylen ausfällen läfst. Für die Bildung des zweifach-essigs. Diamylens giebt Bauer die Gleichung: $C_{20}H_{20}Br_2 + 2\,C_4H_3AgO_4 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{20}\\2\,(C_4H_3O_2)\end{matrix}\right\}O_4 + 2\,AgBr$. Die Entstehung des einfach-essigs. Diamylens erklärt er durch theilweise Umsetzung des zweifach-essigs. Diamylens mit dem Wasser des zugesetzten Alkohols, sofern Lourenço (2) die analoge Bildung von einfach-essigs. Glycol beobachtete. Das auf obigem Wege erhaltene essigs. Diamylen liefert durch vorsichtige Zersetzung mit geschmolzenem und fein

(1) Wien. Acad. Ber. XLV (2. Abtheil.), 276; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVII, 57; Chem. Centr. 1863, 241; Ann. chim. phys. [3] LXVII, 496. — (2) Jahresber. f. 1860, 438.

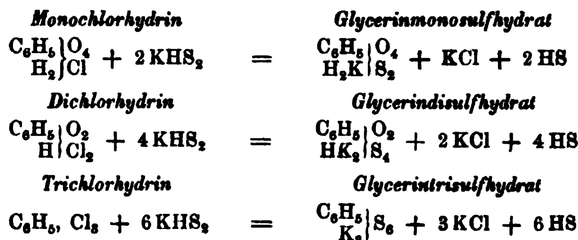
gepulvertem Kalihydrat und nachfolgende Destillation im Oelbad neben Wasser das *Diamylenoxyd*, $C_{20}H_{20}O_2$, als farblose, angenehm riechende, leicht bewegliche, auf Wasser schwimmende und damit nicht mischbare, aber in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit. Der Siedepunkt liegt zwischen 170 bis 180°; die Dampfdichte ist 5,401 (gef. 5,36). Das Diamylenoxyd ist mit dem Caprinaldehyd isomer und besitzt auch in hohem Grade den Geruch der Gartenraute. Es erstarrt noch nicht bei — 15°, reducirt ammoniakalische Silberlösung und bildet mit saurem schwefligs. Ammoniak keine krystallinische Verbindung. Bauer vermuthet, das Diamylenoxyd sei das wahre Oel der Gartenraute.

L. Barth (1) hat das Verhalten des Glycerins zu Brom untersucht. Erhitzt man 1 Aeq. Glycerin mit 4 Aeq. Brom und etwa 20 Vol. Wasser in verschlossenem Gefäfs einige Stunden auf 100°, so entsteht, der Gleichung: $C_6H_8O_6 + 4\,Br + H_2O_2 = C_6H_6O_8 + 4\,BrH$ entsprechend, als Hauptproduct Glycerinsäure, als Nebenproducte Kohlensäure und Bromoform, welches letztere sich als schweres Oel aus der nur schwach gelblichen Flüssigkeit abscheidet. Die Glycerinsäure erhält man durch Neutralisiren der sauren Lösung mit feuchtem Silberoxyd, Zerlegen des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Fällen der etwas verdampften Lösung mit Bleizucker unter Zusatz von Ammoniak. Das ausgewaschene Bleisalz wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Säure mit kohlens. Cadmiumoxyd gesättigt. Aus der mit Kohle entfärbten Lösung krystallisirt das Cadmiumsalz, $C_6H_5CdO_8 + 2\,HO$, in warzigen Aggregaten. Man erhält daraus die syrupartige Säure durch Fällen des Cadmiums mittelst Schwefelwasserstoff. Das Kalksalz, $C_6H_5CaO_8 + 2\,HO$, krystallisirt leicht in zu Gruppen vereinigten Blättchen. — Bei Abwesenheit von Wasser nimmt das Glycerin etwas mehr als das gleiche Vol. Glycerin.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 341; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 25; Chem. Centr. 1863, 113; Rép. chim. pure V, 369.

Brom auf; es entsteht hierbei, neben Bromwasserstoff und Acroleïn, als Hauptproduct ein schweres bromhaltiges Oel, welches im Wesentlichen aus Dibromhydrin, $C_6H_6Br_2O_2$, und aus Bromessigsäure besteht. Letztere zerfällt beim anhaltenden Kochen des Oels mit Wasser unter Bildung von Glycolsäure, $C_4H_4O_6$. Je nach den angewendeten Mengen von Glycerin und Brom können diese Producte, wie es scheint, in verschiedenen Verhältnissen auftreten, woraus sich erklärt, dafs Pelouze für den von Ihm beschriebenen ölartigen Körper die Formel $C_{12}H_{11}Br_3O_{10}$ fand.

Glycerinsulfhydrate. L. Carius (1) hat (wie schon im Jahresber. f. 1861, 670 nach einer vorläufigen Mittheilung erwähnt ist) die dem Glycerin entsprechenden Sulfhydrate dargestellt und untersucht. Sie entstehen als Kaliumverbindung durch Umsetzung des Mono-, Di- und Trichlorhydrins mit Kaliumsulfhydrat, entsprechend den Gleichungen :



Monochlorhydrin — *Glycerinmonosulfhydrat*

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\Cl\end{matrix} + 2\,KHS_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2K\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix} + KCl + 2\,HS$$

Dichlorhydrin — *Glycerindisulfhydrat*

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\Cl_2\end{matrix} + 4\,KHS_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\HK_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_4\end{matrix} + 2\,KCl + 4\,HS$$

Trichlorhydrin — *Glycerintrisulfhydrat*

$$C_6H_5, Cl_3 + 6\,KHS_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\K_3\end{matrix}\right\}S_6 + 3\,KCl + 6\,HS$$

Es ist erforderlich, bei der Darstellung dieser Körper einen grofsen Ueberschufs von Kaliumsulfhydrat anzuwenden, um die Bildung secundär entstehender, schwer trennbarer Producte zu vermeiden. — Das *Glycerinmonosulfhydrat*, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix}$, erhält man durch halbstündiges Erhitzen von

(1) Ausführl. Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 221; vorläuf. Anzeige Ann. Ch. Pharm. CXXII, 71; im Ausz. Verhandl. des naturhistorisch-medic. Vereins zu Heidelberg II, 231; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 711; Chem. Centr. 1862, 588, 993; Ann. chim. phys. [3] LXVI, 202; Rép. chim. pure IV, 227 (auch IV, 429); V, 364.

Glycerinsulfhydrate.

1 Mol. Monochlorhydrin (1) mit einer Lösung von 2 Mol. Kaliumsulfhydrat in 2 Th. Alkohol im Wasserbad. Man übersättigt schwach mit concentrirter Salzsäure, verdampft das Filtrat unter 50°, wascht die ausgeschiedene Verbindung sorgfältig mit kaltem Wasser und trocknet sie unter der Luftpumpe. Sie ist farblos, zähflüssiger als Glycerin, von eigenthümlichem, in der Wärme unangenehmem Geruch und dem spec. Gew. 1,295 bei 14°,4. Sie löst sich nicht in Aether, nur wenig in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol und auch leicht in Kali oder Schwefelkalium. Durch Vermischen der weingeistigen Lösung mit Metallsalzen entstehen flockige, unter 100° nicht zersetzbare, leicht schmelzbare Niederschläge, in welchen 1 Aeq. Wasserstoff des Sulfhydrats durch Metall ersetzt ist. Die Kupferverbindung ist grünlich-grau, die Bleiverbindung, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2Pb\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix}$, hellgelb, die Quecksilberverbindung, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2Hg\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix}$, weifs, nach dem Schmelzen porcellanartig. Erwärmt man 1 Mol. Glycerinmonosulfhydrat mit 2 Mol. Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew., mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt), so bildet sich unter Entwickelung rother Dämpfe eine schaumige, stellenweise rothe Masse, welche sich beim Verdampfen wieder löst. Ist die Oxydation vollendet, so löst sich der Verdampfungsrückstand klar in Wasser; scheidet sich hierbei ein flockiger Körper ab, so ist das Verdampfen unter

(1) Das Monochlorhydrin, nach dem Verfahren von Berthelot dargestellt, destillirt zwischen 225 und 230°. Bei der Einwirkung eines grofsen Ueberschusses von Chlorschwefel auf Glycerin bildet sich Dichlorhydrin (bei längerem Erhitzen auch Trichlorhydrin). Wendet man weniger Chlorschwefel an, so entsteht, neben Dichlorhydrin, eine nicht flüchtige, in der Hitze unter Acroleïnbildung zersetzbare, nicht in Aether oder Wasser aber in Alkohol lösliche Flüssigkeit (wahrscheinlich ein Aether der schwefligen Säure und des Glycerins). Das bei 158° siedende Trichlorhydrin erhält man am besten durch Destillation gleicher Mol. von Dichlorhydrin und Phosphorsuperchlorid, wobei sich aufserdem nur Phosphoroxychlorid und Salzsäure bilden.

Glycerinsulf-hydrate.

Zusatz von wenig Salpetersäure zu wiederholen. Die klare Lösung enthält eine neue, von Carius *Glycerinmonoschwefligsäure* genannte Säure, welche aus dem Glycerinmonosulfhydrat durch Aufnahme von 6 Aeq. (O_6) Sauerstoff entstanden ist. Bei Anwendung concentrirterer oder überschüssiger Salpetersäure bildet sich vorzugsweise Schwefelsäure und Oxalsäure. Man sättigt die saure Lösung warm mit kohlens. Blei, entfernt aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff und verdampft, zuletzt im Vacuum, wo die Säure als gummiartige, an der Luft zerfließliche, stark saure Masse bleibt. Die Salze, wie sie durch Neutralisiren der Säure mit kohlens. Metalloxyd erhalten werden, sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, schwierig krystallisirbar und sämmtlich nach der Formel $\left.\begin{matrix}S_2O_2\\C_6H_5\\H_2M\end{matrix}\right\}O_8$ zusammengesetzt; sie zersetzen sich erst über 120°. Ein Bleisalz, in welchem die 3 At. Wasserstoff der Säure durch Metall ersetzt sind, bildet sich beim Vermischen eines glycerinmonoschwefligs. Salzes mit Bleiessig als schwerer, körnig werdender Niederschlag. Erwärmt man das Barytsalz mit 2 Mol. Phosphorsuperchlorid, so entsteht ein zähflüssiges, in Wasser unlösliches, durch Alkalien in Chlormetall und in ein Salz der Glycerinmonoschwefligsäure zerfallendes Chlorid; bei überschüssigem Phosphorchlorid erhält man bei 200° neben Chlorbaryum Salzsäure, Phosphoroxychlorid, Chlorthionyl ($S_2O_2Cl_2$) und Trichlorhydrin. — Das *Glycerindisulfhydrat*, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_4\end{matrix}$, wird durch Umsetzung von 1 Mol. Dichlorhydrin mit 4 Mol. Kaliumsulfhydrat als farbloses zähflüssiges, unangenehm riechendes Liquidum erhalten. Es hat das spec. Gew. 1,342 bei 14°,4, löst sich leicht in Alkohol, nur sehr wenig in Wasser, gar nicht in Aether und giebt in alkoholischer Lösung mit Metallsalzen käsige, verschieden gefärbte, leicht schmelzbare Niederschläge von der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\HM_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\S_4\end{matrix}$. Gegen ver-

dünnte Salpetersäure verhält sich das Glycerindisulfhydrat ähnlich wie das Monosulfhydrat. Es bildet sich anfangs eine schaumige roth gefärbte Masse, dann ein zäher Rückstand, der beim Auflösen in Wasser eine flockige Substanz ausscheidet von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des aus Disulfhydrat bei 130⁰ entstehenden Körpers (s. unten); bei weiterer Oxydation bildet sich *Pyroglycerintrischwefligsäure* als gummiartige, zerfliefsliche Masse, deren nach der Formel $\left.\begin{matrix}(S_2O_2)_3\\(C_6H_5)_2\\M_2\end{matrix}\right\}O_{14}$ zusammengesetzte Salze unlöslich in Alkohol und mit Ausnahme des neutralen Bleisalzes zerfliefslich sind. Die Lösung der freien Säure liefert beim Verdampfen mit verdünnter Salpetersäure Glycerinmonoschwefligsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure, mit überschüssiger Salpetersäure nur die beiden letzteren.

Glycerinsulfhydrate.

Glycerintrisulfhydrat, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}S_6$, wird analog wie die vorstehend beschriebenen Körper aus 1 Mol. Trichlorhydrin und 6 Mol. Kaliumsulfhydrat als farbloses, unangenehm ätherartig riechendes Liquidum von dem spec. Gew. 1,391 bei 14⁰,4 erhalten. Es löst sich leicht in absolutem Alkohol und wird daraus durch Wasser oder Aether wieder abgeschieden. Die alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen käsige, in der Wärme klebrige Niederschläge von der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\M_3\end{matrix}\right\}S_6$. Gegen Salpetersäure verhält es sich ähnlich wie das Disulfhydrat. Erwärmt man die vorstehend beschriebenen, aus dem Glycerin sich ableitenden schwefelhaltigen Körper nicht über 150⁰, so entstehen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff (bei den sauerstoffhaltigen auch von Wasser) fast farblose, blasige, in der Wärme lederartige, dem eingetrockneten Eiweifs sehr ähnliche Substanzen, welche in Wasser und Aether unlöslich, in heifsem Alkohol nur spurweise löslich sind. Die aus Glycerinmonosulfhydrat bei 125⁰ entstehende Verbin-

dung hat wahrscheinlich die Formel $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\Big\{\begin{matrix}O_6\\S_2\end{matrix}$; das Glycerindisulfhydrat liefert bei 130° den Körper $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\Big\{\begin{matrix}O_2\\S_6\end{matrix}$, welcher auch, wie oben erwähnt, durch unvollständige Oxydation entsteht, und das Trisulfhydrat bei 140° den Körper $\begin{matrix}(C_6H_5)\\H\end{matrix}\Big\}S_4$.

Aetherische Oele.

J. M. Maisch (1) hat das Verhalten einer grofsen Anzahl ätherischer Oele gegen Jod und Brom (für sich wie in ätherischer Lösung) beschrieben.

Campher.

Berthelot (2) hat, im Anschlufs an seine früheren Mittheilungen über das Terpentinöl und die daraus zu erhaltenden Verbindungen (3), die Resultate von weiteren Untersuchungen veröffentlicht, welche in der Absicht unternommen waren, die Beziehungen des Terpentinöls zu der krystallisirten Salzsäureverbindung, sowie einiger neuen isomeren Formen des Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{16}$ zu der Hauptform genauer festzustellen. Die auf verschiedene (unten näher bezeichnete) Weise aus dem krystallisirten Monochlorhydrat des Terebenthens (dem s. g. künstlichen Campher) abgeschiedenen isomeren, sämmtlich der Formel $C_{20}H_{16}$ entsprechenden Kohlenwasserstoffe sind folgende : 1) Das *Terebenthen.* Bei 161° siedende Flüssigkeit von dem Rotationsvermögen $\alpha_j = -42^0{,}3$; bei directer Einwirkung von salzs. Gas verwandelt es sich in ein Gemenge zweier isomeren Verbindungen mit 1 Aeq. Salzsäure, wovon die eine fest, die andere aber flüssig ist und ein mit der Temperatur wechselndes Rotationsvermögen zeigt. In alkoho-

(1) Chem. News V, 62, 117, 131, 148, 189, 211. — (2) Compt. rend. LV, 496, 544; Instit. 1862, 334, 352; Rép. chim. pure IV, 435; Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 226; Chem. Centr. 1863, 51; J. pr. Chem. LXXXIX, 353. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 621; f. 1853, 519; f. 1855, 648; f. 1858, 441; f. 1861, 681.

lischer oder ätherischer Lösung entsteht die wenig beständige krystallisirte Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 HCl neben der flüssigen $C_{20}H_{16}$, HCl. In essigs. Lösung entsteht neben dem Dichlorhydrat $C_{20}H_{16}$, 2 HCl krystallisirtes Monochlorhydrat $C_{20}H_{16}$, HCl. Das Terebenthen ist der Hauptbestandtheil des Oels von *Pinus maritima* und wird erhalten, wenn man den natürlichen Terpentin nach dem Sättigen der darin enthaltenen Säuren im leeren Raum bei 100° destillirt. 2) Das *Terecamphen.* Es ist krystallisirt, schmilzt bei 45°, siedet bei 160°, zeigt das Rotationsvermögen $\alpha j = - 63^0$ und liefert nur ein einziges festes Monochlorhydrat. 3) Das *Australen.* Es ist flüssig, siedet bei 161°, zeigt das Rotationsvermögen $\alpha j = + 21^0,5$ und verhält sich sonst, namentlich gegen Salzsäure, wie das Terebenthen. Es ist der Hauptbestandtheil des Oels von *Pinus australis.* 4) Das *Austracamphen.* Es ist krystallisirt, hat das Rotationsvermögen $\alpha j = + 22^0$ und verhält sich übrigens wie das Terecamphen. 5) Das *inactive Camphen.* Es besitzt alle Eigenschaften des Austracamphens, aber kein Rotationsvermögen. 6) Das *Tereben.* Es ist flüssig, siedet bei 160°, besitzt ebenfalls kein Rotationsvermögen und bildet mit Salzsäure eine Verbindung, die nur halb so viel Säure als die der vorhergehenden Kohlenwasserstoffe enthält. Von polymeren Kohlenwasserstoffen führt Berthelot an: 7) Das *Sesquitereben,* $C_{30}H_{24}$ (wahrscheinlich). Es ist flüssig, inactiv und siedet gegen 250°. 8) Das *Ditereben* (Colophen von Deville), $C_{40}H_{32}$, flüssig, inactiv, gegen 300° siedend. 9) Verschiedene *Polyterebene*, n ($C_{20}H_{16}$), mehr oder weniger zähe, inactive Flüssigkeiten, deren Siedepunkt zwischen 300° und der dunkeln Rothglühhitze liegt. Die vorstehend beschriebenen Körper entstehen in folgender Weise: Das feste Monochlorhydrat oder Monobromhydrat des Terebenthens liefert durch Zersetzung mit stearins. Kali oder mit trockener Seife bei 200 bis 220° das durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigende Terecamphen. (Aus dem Chlorhydrat des Australens entsteht unter denselben Umständen das Austracam- Camphen.

Camphen. phen.) Durch Zersetzung mit stearins. Baryt erhält man ein Gemenge von activem Terecamphen mit inactivem Camphen in wechselnden Verhältnissen. Mit benzoës. Natron entsteht hauptsächlich inactives Camphen neben wenig activem Camphen und Tereben; mit essigs. Natron Tereben und seine Polymeren. Aetzkalk erzeugt, aufser wenig inactivem Camphen, Tereben als Hauptproduct, sowie Sesquitereben, Ditereben und verschiedene Polyterebene. Aetzkali wirkt unter 250° kaum ein; in alkoholischer Lösung mit dem Bromhydrat des Terebenthens auf 180° erhitzt, entsteht (neben gewöhnlichem Aether $C_8H_{10}O_2$) eine bei 180 bis 210° siedende Flüssigkeit, welche aus dem Alkohol $C_{20}H_{18}O_2$ und dem Aethyläther desselben $C_{24}H_{22}O_2$ zu bestehen scheint. Beim Erhitzen für sich, mit Aetzbaryt oder Stearinsäure auf etwa 200° bildet sich, neben wenig Tereben, inactives Camphen. Berthelot nimmt an, das Terecamphen sei das normale Product der Umsetzung, welches sich nur unter 250° durch Einwirkung von schwachen Säuren oder Chlormetallen erzeuge. — Bezüglich der Betrachtungen Berthelot's über die Molecularzustände der verschiedenen aus dem Terpentinöl hervorgehenden Verbindungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Hydrate des Terpentinöls. Oppenheim (1) hat das Verhalten des Chlor-, Brom- und Jodphosphors zu Terpinhydrat, $C_{20}H_{22}O_6$, untersucht, um Anhaltspunkte für die Ansicht zu gewinnen, nach welcher die verschiedenen Hydrate des Terpentinöls zu den Salzsäureverbindungen des Camphens, Terebilens und zu den Kohlenwasserstoffen selbst in dem Verhältnifs stehen, wie ein Alkohol zu dem Chlorwasserstoffäther oder wie Glycol zum Acetylen. Vermischt man 2 Aeq. Phosphorchlorür bei guter Abkühlung nach und nach mit 1 Aeq. Terpinhydrat, wacht nach 24 Stunden die Flüssigkeit mit

(1) Bull. soc. chim. 1862, 84; Chem. Centr. 1863, 86; kurze Anzeige Compt. rend. LV, 406; J. pr. Chem. LXXXIX, 254.

Hydrate des Terpentinöls.

Wasser, setzt sie alsdann nach Entfernung des Wassers einer Kältemischung aus und krystallisirt die festgewordene, rasch abgepreſste Masse aus Aether um, so erhält man perlmutterglänzende Krystalle von zweifach-salzs. Terpilen, $C_{20}H_{18}Cl_2$, welche nach der Gleichung $C_{20}H_{22}O_6 + 2 PCl_3 = C_{20}H_{18}Cl_2 + 4 HCl + P_2O_6$ entstanden sind. Bei nicht hinlänglicher Abkühlung bleibt die Masse flüssig und liefert erst nach einiger Zeit die krystallisirte Verbindung. Die Mutterlauge, welche flüssiges zweifach-salzs. Terpilen neben wenig einer an Chlor reicheren Substanz enthält, kann nicht destillirt werden. Das in vorstehender Weise dargestellte zweifach-salzs. Terpilen hat das Ansehen, den Geruch und den Schmelzpunkt wie die direct aus wässeriger Salzsäure und (demselben) Terpentinöl erhaltene Verbindung. Dieselbe scheint auch, nur in geringerer Menge, mit Phosphorsuperchlorid zu entstehen. Phosphorbromür oder Phosphorsuperbromid liefern mit Terpin fast die berechnete Menge von zweifach-bromwasserstoffs. Terpilen, $C_{20}H_{18}Br_2$; es krystallisirt aus Aether als perlmutterglänzende Masse, aus den Mutterlaugen in abgeplatteten sechsseitigen Prismen. Die der Berthelot'schen intermediären Chlorverbindung $C_{40}H_{35}Cl_3$ entsprechende Bromverbindung, $C_{40}H_{35}Br_3$, entsteht beim Sättigen einer Lösung von Terpentinöl in Essigsäure mit Bromwasserstoff. Vermischt man in einem Mörser 2 Aeq. Zweifach-Jodphosphor und 2 Aeq. Jod nach und nach mit 1 Aeq. Terpin, so bildet sich nach etwa 48 Stunden eine gelbliche Masse, welche aus Aether in farblosen, aber in kurzer Zeit an der Oberfläche schwarz und flüssig werdenden, sechsseitigen Prismen krystallisirt. Die Krystalle, deren freiwillige Zersetzung nicht verhindert werden kann, sind zweifach-jodwasserstoffs. Terpilen, $C_{20}H_{18}J_2$; es schmilzt bei 48° und zersetzt sich noch unterhalb 70°. Bei Anwendung von halb so viel Jodphosphor entsteht dieselbe Verbindung aber in geringerer Menge. Vermischt man zweifach-bromwasserstoffs. Terpilen in einem Mörser vorsichtig mit essigs. Sil-

Hydrate des Terpentinöls. ber, so entwickelt sich der Geruch nach Essigsäure und Orangenöl. Destillirt man die Flüssigkeit mit Wasser und sättigt das Destillat mit kohlens. Kali, so erhält man ein Oel, welches um so reiner nach Orangenöl riecht, je langsamer die Einwirkung vor sich ging. Das Oel hat die Zusammensetzung des Diterebenhydrats (Terpinols), $C_{40}H_{34}O_2$, und scheint nach der Gleichung : $2\,C_{20}H_{18}Br_2 + 4\,C_4H_3AgO_4 = 4\,AgBr + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,C_4H_4O_4 + C_{40}H_{34}O_2$ zu entstehen. Es zersetzt sich bei der Destillation, indem der Siedepunkt von 165 auf 208° steigt, in einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ und in ein anderes Hydrat. — Wasserfreies Terpin, $C_{20}H_{20}O_4$, durch lebhaftes Erhitzen von Terpin und Erkalten im leeren Raum bereitet, bildet nach 12stündigem Erhitzen mit Chlorbenzoyl auf 100° unter Entwickelung von Salzsäure einen krystallinischen Teig, der beim Waschen mit kohlens. Ammoniak ein Oel hinterläfst, dessen Siedepunkt von 165 auf 170° und dann plötzlich auf 310° steigt. Es ist ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs $C_{20}H_{16}$ mit polymeren Formen, wie sie auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl entstehen.

Wurmsamenöl. C. Kraut (1) betrachtet, auf Grund erneuerter Analysen und der Bestimmung der Dampfdichte, das Wurmsamenöl als ein Gemenge eines sauerstoffhaltigen Oels, $C_{20}H_{18}O_2$, mit wenig eines Kohlenwasserstoffs. Das Oel destillirt zum gröfsten Theil bei 175° und wird auch bei längerem Sieden mit weingeistiger Kalilauge nicht im mindesten verändert. Durch Einwirkung von reiner Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. auf das Wurmsamenöl entstehen neben Blausäure, Essigsäure und Oxalsäure auch Phtalsäure, $C_{16}H_6O_8$, und Terebilsäure, $C_{14}H_{10}O_8$, aber keine Toluylsäure, welche letztere Hirzel (2) beobachtet haben

(1) Arch. Pharm. [2] CXI, 104; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 610. — (2) Jahresber. f. 1854, 591.

will. Die Phtalsäure bildet sich auch beim Erhitzen von Wurmsamenöl mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure. Mit Phosphorsuperchlorid erzeugt sich unter Entwickelung von Salzsäure ein chlorhaltiges, bei der Destillation zerfallendes Oel.

Muscatblüthöl.

Nach C. Schacht (1) enthält das käufliche Muscatblüthöl neben einem nicht rein abgeschiedenen sauerstoffhaltigen Körper, $C_{40}H_{34}O_2$ (?), einen bei 160° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, das *Macen*. Dieses letztere hat das spec. Gew. 0,8529 bei 17°,5; es riecht thymianartig, fulminirt heftig mit Jod und bildet mit salzs. Gas eine flüssige, linksdrehende Verbindung, welche bei der Destillation neben einem ölartigen einen krystallinischen, campherartig riechenden Körper von der Formel $C_{20}H_{16}$, HCl liefert. Brom wirkt auf das Macen heftig ein; es entstehen gelbe, ölartige, bei der Destillation sich zersetzende Verbindungen, aus deren Analyse Schacht die Formeln $C_{20}H_{13}Br_3$ und $C_{20}H_{12}Br_4$ ableitet.

Woodöl.

C. Werner (2) hat die mit dem Copaivabalsam verwandte balsamartige Flüssigkeit untersucht, welche in England *Woodöl*, in Indien und China *Gurgunbalsam* genannt und von verschiedenen in Ostindien und auf den Malaya-Inseln einheimischen Dipterocarpusarten gewonnen wird. Der Balsam hat eine rothbraune Farbe mit grünem Reflex; er ist schwerer als Wasser und darin unlöslich, aber leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen fluoresciren wie der Balsam und hinterlassen einen spröden, häutigen Rückstand. Durch Destillation des Balsams mit Wasser erhält man etwa 15 pC. eines mit dem Copaivaöl isomeren ätherischen Oels, $C_{40}H_{32}$, von dem spec. Gew. 0,9044 bei 15° und dem Siedepunkt 255°. Der von diesem Oel befreite Balsam giebt an heifse Kali-

(1) Arch. Pharm. [2] CXII, 106; Chem. Centr. 1863, 262. — (2) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 588; Chem. Centr. 1863, 202.

lauge eine, auch in Ammoniak lösliche, der Sylvinsäure analog sich verhaltende Harzsäure ab, welche *Gurgunsäure* genannt wird. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, undurchsichtigen, krümlichen Massen, schmilzt bei 220°, erstarrt krystallinisch bei 180° und destillirt bei 260° unter Verlust des Krystallisationsvermögens. Werner berechnet aus den Analysen der Säure die Formel $C_{44}H_{34}O_8$. Das Silbersalz, $C_{44}H_{32}Ag_2O_8$, ist ein weifser, flockiger Niederschlag, auch das Baryt- und Kalksalz sind amorph.

Schieferöl. C. Harbordt (1) hat die Kohlenwasserstoffe des Schieferöls untersucht, welches bei Reutlingen aus Posidonienschiefer fabrikmäfsig gewonnen wird. Der Schiefer selbst hat nachstehende Zusammensetzung :

Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO, NaO	SiO_3	SO_3	CO_2	C	H	PO_5
6,848	7,294	16,224	0,957	5,750	27,025	6,869	14,887	10,570	2,200	0,540

Er liefert bei der Destillation höchstens 3,5 pC. Theer; die daraus erhaltenen Kohlenwasserstoffe haben die allgemeine Formel C_nH_{n-2}; der weitaus überwiegende Bestandtheil mit dem Siedepunkt 160 bis 175° entspricht der Formel $C_{14}H_{12}$. Die durch Einwirkung von Salpetersäure daraus entstehende Nitroverbindung zersetzt sich bei der Destillation.

Campher. Th. Swarts (2) hat die Einwirkung des Broms auf den Campher näher untersucht. Die schon von Laurent (3) dargestellte Verbindung $C_{20}H_{16}Br_2O_2$, erhält man im krystallisirten Zustande durch Vermischen einer gesättigten Lösung von Campher in Chloroform mit der äquivalenten Menge von Brom. Nach einigen Stunden scheidet sich ein rothes krystallinisches Pulver ab, während die Mutterlauge in der Kälte schöne orangefarbene Prismen liefert, die sich an der Luft äufserst schnell unter Entwickelung von Brom

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 14; Chem. Centr. 1863, 48; Rép. chim. pure V, 133. — (2) Instit. 1862, 63. — (3) Berzelius' Jahresber. XXI, 353.

zersetzen. Bringt man die Lösung dieser Verbindung in sehr verdünnter Essigsäure mit Eisenfeile in Berührung, so bildet sich Eisenbromür, während durch Wasser Campher ausgefällt wird, der schwach nach Borneocampher, $C_{28}H_{18}O_2$, riecht und der, wohlgetrocknet, mit geschmolzener Benzoësäure mehrere Tage auf 250° erhitzt, einige Tropfen Wasser erzeugt. Gestützt hierauf, vermuthet Swarts, dafs sich eine geringe Menge Benzoëäther des Campholalkohols gebildet habe. Erhitzt man die Bromverbindung $C_{20}H_{16}Br_2O_2$ in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so verschwindet nach einigen Stunden die Farbe des Broms unter Bildung von Bromwasserstoff und eines bräunlichen, nach und nach krystallinisch werdenden Oels. Die nämliche Verbindung, den *Monobromcampher*, $C_{20}H_{15}BrO_2$, erhält man auch unmittelbar durch dreistündiges Erhitzen von Brom und Campher in verschlossener Röhre im Wasserbad. Die Krystalle werden mit Wasser gewaschen, aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, dann zur Entfernung von anhängendem Bromwasserstoff mit alkoholischer Kalilösung behandelt, zuletzt mit viel Wasser gewaschen und aus einer Mischung von Alkohol und Aether krystallisirt. Die Verbindung ist weifs, riecht wie künstlicher Campher, ist aber weniger flüchtig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und daraus in langen, harten und perlmutterglänzenden Prismen krystallisirend. Sie schmilzt bei etwa 76°, erstarrt bei langsamem Erkalten erst bei 36° und destillirt fast unzersetzt bei 264°. Von alkoholischer Kalilösung wird sie nicht angegriffen; Silberoxyd zerfällt damit bei Gegenwart von Chloroform unter Bildung von Bromsilber, metallischem Silber, Kohlensäure und einer ölartigen Substanz. Chlor- und Bromwasserstoffsäure bilden eine ölartige, an der Luft zersetzbare Verbindung, welche bei längerem Erwärmen in einen in weichen Schuppen krystallisirenden Körper, wahrscheinlich $C_{20}H_{15}BrO_2 + HBr$, übergeht. Aus der Lösung des Monobromcamphers in heifser Salpetersäure

Campher.

setzt sich beim Erkalten ein Oel ab, welches durch Wasser in Salpetersäure und in Monobromcampher zerfällt; bei längerem Kochen mit der Säure entsteht eine weiche krystallinische Masse, welche neben wenig einer festen und einer gelben ölartigen Säure einen in Wasser und Kali unlöslichen Körper enthält, welcher aus Alkohol in kleinen, nach Melasse riechenden Krystallen anschiefst.

Camphren. H. Schwanert (1) hat den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Campher entstehenden, von Chautard (2) *Camphren* genannten ölartigen Körper genauer untersucht. Man erhält denselben, nach Schwanert's Versuchen, am zweckmäfsigsten auf folgende Weise : 1 Th. Campher wird mit 4 Th. Schwefelsäure 5 bis 6 Stunden lang auf 100° erhitzt, die Lösung dann mit Wasser vermischt und das (noch unzersetzten Campher enthaltende) oben aufschwimmende Oel der Destillation unterworfen. Der bei 220 bis 240° übergehende Antheil (das Destillat von niedrigerem Siedepunkt ist am reichsten an Campher) wird in einer tubulirten Retorte im Wasserstoffstrom 4 bis 5 Tage lang oder so lange nahe auf den Siedepunkt erhitzt, bis sich im Retortenhals kein Campher mehr absetzt, sodann rectificirt und die zwischen 230 und 235° siedende Portion für sich aufgefangen. Die Zusammensetzung des so gewonnenen Camphrens entspricht der Formel $C_{18}H_{14}O_2$ (Chautard fand $C_{16}H_{12}O_2$). Es ist eine fast farblose, angenehm gewürzhaft riechende, scharf schmeckende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 0,9614 bei 20°. Es ist optisch unwirksam, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. Von dem Phoron (3) unterscheidet sich das Camphren, für sich wie in den Zersetzungsproducten, wesentlich nur durch den (um 27 bis 30° höheren) Siedepunkt; das chemische Verhalten beider ist nahezu dasselbe.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 298; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 553; Chem. Centr. 1862, 788; Rép. chim. pure V, 205. — (2) Jahresber. f. 1857, 483. — (3) Jahresber. f. 1849, 313; f. 1856, 454.

Schwanert betrachtet demgemäfs Phoron und Camphren als isomere, nicht identische Körper. Durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure entsteht aus beiden ein Kohlenwasserstoff von der Formel des Cumols, $C_{18}H_{12}$, das aus Phoron erhaltene Cumol siedet bei 150 bis 160°, das aus Camphren zwischen 170 und 175°. Durch längere Einwirkung von 3 bis 4 Th. concentrirter Salpetersäure entsteht aus Camphren, wie aus Phoron ein harzartiger Körper, der von Schwanert als *Camphrensäure* bezeichnet wird. Man erhält diese Säure rein durch Lösen des ausgewaschenen Harzes in kohlens. Natron, Fällen mit einer Säure und Verdampfen der weingeistigen, mit Thierkohle entfärbten Lösung. Die Camphrensäure, $C_{18}H_8O_8$, ist weifs oder blafsgelb, geruch- und geschmacklos, kaum in Wasser, leicht in Aether und Weingeist löslich und in mikroscopischen Wärzchen krystallisirbar. Das Anhydrid sublimirt beim Erhitzen der (hierbei zum Theil verkohlenden) Säure über 250° in weifsen federartigen Krystallmassen. Das Barytsalz, $C_{18}H_6Ba_2O_8$, ist eine in Wasser sehr leicht lösliche, amorphe, braungelbe Masse, das Bleisalz, $C_{18}H_6Pb_2O_8$, ein weifser Niederschlag, ebenso das Silbersalz, $C_{18}H_6Ag_2O_8$. — Durch Einwirkung von 1 Aeq. Phosphorsuperchlorid auf 1 Aeq. Camphren und wiederholte Rectification des mit Wasser und kohlens. Natron behandelten Destillats erhält man *Chlorcamphryl*, $C_{18}H_{13}Cl$, als farblose, neutrale, bei 205° siedende Flüssigkeit von 1,038 spec. Gew. bei 14°. Das gleich zusammengesetzte Chlorphoryl siedet bei 175°. Mit Natriumalkoholat erleidet das Chlorcamphryl keine Zersetzung. — Fügt man zu einer Mischung von gleichen Theilen Camphren und Benzol in einer Wasserstoffatmosphäre so lange Natrium, bis letzteres auch beim Erwärmen unverändert bleibt und erhitzt dann die Lösung, unter Zurückgiefsen des Destillats, mit überschüssigem Jodmethyl, so erhält man auf Wasserzusatz ein braunes Oel, aus welchem durch wiederholte Rectification *Methylcamphren*, $C_{18}H_{13}(C_2H_3)O_2$, als farblose, Camphren.

gewürzhaft riechende, bei 225 bis 230° siedende Flüssigkeit gewonnen wird. Bei Anwendung von Chloracetyl (statt Jodmethyl) erhält man in derselben Weise ein gelbliches, dickflüssiges, unangenehm riechendes, bei 230 bis 240° siedendes Oel von dem spec. Gew. 0,954 bei 18°. Die Analyse dieses, von Schwanert als *Acetylcamphren* bezeichneten Products führte zu der, der obigen Methylverbindung nicht entsprechenden Formel $C_{36}H_{27}(C_4H_3O_2)O_2$.

Guajakharz. W. Hadelich (1) hat über einige Bestandtheile des Guajakharzes Untersuchungen angestellt. Kocht man Guajakharz mit Kalkmilch, wie dies Hlasiwetz (2) zur Darstellung der dabei ungelöst bleibenden Guajakharzsäure vorschreibt, so entsteht eine gelbe Lösung, welche neben Thierry's Guajacylsäure und einem harzartigen Körper einen gelben Farbstoff enthält. Letzterer krystallisirt aus der stark verdampften und mit Essigsäure übersättigten Lösung bei längerem Stehen in kleinen, blafsgelben, bitter schmeckenden, quadratischen Octaëdern, welche sich nur schwierig in Wasser und in Säuren, leicht in Alkohol und Aether, mit tief gelber Farbe in Alkalien und mit azurblauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen. Sie entwickeln beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak und werden durch Bleiessig gelb gefällt. Die nach dem Verfahren von Hlasiwetz dargestellte *Guajakharzsäure* krystallisirt aus Essigsäure in concentrisch gruppirten Nadeln, deren Form wahrscheinlich dem rhombischen System angehört. Sie löst sich in weniger als 2 Th. Alkohol oder Aether; die alkoholische Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist purpurroth. Die Analyse der Säure führte zu der von Hlasiwetz aufgestellten Formel $C_{40}H_{26}O_8$; die krystallisirte Säure verliert beim

(1) J. pr. Chem. LXXXVII, 321; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 104; Chem. Centr. 1863, 305; Rép. chim. pure V, 271; Arch. Pharm. CXV, 107; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 424. — (2) Jahresber. f. 1861, 685.

Schmelzen 6,7 pC. Wasser. Für die Bleiverbindung wurde die Formel $C_{40}H_{22}Pb_4O_8$ gefunden. Aus der Mutterlauge von der Darstellung der guajakharzs. Alkalien erhielt Hadelich durch Behandeln des Verdampfungsrückstands mit absolutem Alkohol und Verdunsten der Lösung nach der Entfernung des Kaligehalts durch eingeleitete Kohlensäure eine spröde braune Masse, welcher durch Aether eine (mit Farbstoff noch verunreinigte) unkrystallisirbare Substanz, die *Guajakonsäure*, entzogen wird, während ein harzartiger Körper, β-Harz, ungelöst bleibt. Die Guajakonsäure schmilzt zwischen 95 und 100°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigsäure, dreht die Ebene des polarisirten Lichts nach links, zersetzt kohlens. Alkalien unter Bildung von unkrystallisirbaren, in Wasser und in Alkohol löslichen Verbindungen, wird durch Kalk- und Bleisalze gefällt und durch Oxydationsmittel vorübergehend gebläut. Aus der Analyse der (nicht ganz reinen) Säure berechnet Hadelich die Formel $C_{38}H_{20}O_{10}$; die Zusammensetzung eines Bleisalzes entspricht der Formel $C_{38}H_{20}O_{10}$, 2 PbO. Das in Aether schwerlösliche β-Harz ist rothbraun, schmilzt bei 200°, löst sich in Alkalien mit grünlichbrauner Farbe und wird aus der Lösung in Alkohol durch Metallsalze nicht gefällt. Die Analyse führte zu Zahlen, welche annähernd den Formeln $C_{28}H_{14}O_8$ oder $C_{40}H_{20}O_{12}$ entsprechen. Ein Glucosid ist, im Widerspruch mit der Angabe von Kosmann, im Guajakharz nicht nachzuweisen. Guajakharz.

F. Luchs (1) giebt folgende Vorschrift zur Bereitung der löslichen Schiefsbaumwolle (*Collodium*) : zwei Pfund Baumwolle läfst man in einem Gemenge von 40 Pfund Schwefelsäure und 18 Pfund gepulvertem Salpeter Holzfaser : Collodium.

(1) Dingl. pol. J. CLXVI, 63; Chem. Centr. 1862, 925.

Holzfaser: Collodium.

so lange liegen, bis eine herausgenommene Probe der ersteren (rasch mit Wasser ausgewaschen, ausgedrückt, mit Alkohol übergossen und wieder ausgedrückt) sich leicht und vollständig in einer Mischung von 2 Th. Aether und 1 Th. Alkohol löst. Man wascht dann die Baumwolle mit Wasser vollständig aus, bis sie säurefrei ist, preſst zwischen Leinen, übergieſst mit Alkohol, preſst nach 24 Stunden den gelb gefärbten Alkohol ab und löst 1 Th. der noch feuchten Wolle in 2 Th. Alkohol von 90 pC. unter Zusatz von 15 bis 20 Th. Aether (spec. Gew. 0,73). — Im Sommer läſst man das Gemisch von Schwefelsäure und Salpeter etwa 10 Minuten stehen, bevor die Baumwolle damit in Berührung gebracht wird; im Winter wird dasselbe vorher gelinde erwärmt, um die Abscheidung von schwefels. Kali zu vermeiden. — Eine in absolutem und ätherfreiem Alkohol lösliche Schieſsbaumwolle (s. g. Alkolen) soll man nach Sutton (1) in nachstehender Weise erhalten : In ein auf 80° erwärmtes Gemenge von 4 Th. concentrirter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,84) und 3 Th. Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) bringt man so viel von der in feine Flocken vertheilten Baumwolle, als sich in der Säure untertauchen läſst. Nach 5 Minuten gieſst man die Säure ab, wascht die Wolle wiederholt mit viel Wasser und läſst sie bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. Bei verdünnterer Säure löst sich die Baumwolle in dem Säuregemisch, bei zu starker Säure ist sie unlöslich in Alkohol. Die so erhaltene kurze, pulverige Schieſsbaumwolle wird in absolutem Alkohol gelöst und der Lösung auf je eine Unze 4 Gran Jod- oder Bromkalium zugefügt. Eine solche Lösung soll wie das Collodium in der Photographie verwendbar sein. Man läſst sie vor dem Eintauchen in das Silberbad länger trocknen.

(1) Rép. chim. appliquée IV, 145.

Nach Beobachtungen von W. Gonnermann und H. Ludwig (1) enthält die Ceylonalge (*Fucus amylaceus* oder *Sphaerococcus lichenoïdes*) in ihren Zellen ächte Stärkmehlkörner, welche aber mit Jodwasser nur gelblich und erst beim Erwärmen blau werden. Stärkmehl.

H. Reinsch (2) hat, anschliefsend an frühere Versuche (3), Beobachtungen mitgetheilt über das Verhalten des Stärkmehls beim Gefrieren und gegen das polarisirte Licht.

Das Xyloïdin Braconnot's existirt nach Untersuchungen von A. Béchamp (4) in einer unlöslichen und in einer löslichen Modification; beide haben die schon von Pelouze ermittelte Formel $C_{12}H_9O_9$, NO_5. Zur Darstellung des *unlöslichen Xyloïdins* (*Fécule monoazotique insoluble*) zerreibt man 1 Th. getrockneten Stärkmehls bei 20° in einem Porcellanmörser mit 5 bis 8 Th. rauchender Salpetersäure bis zur Bildung einer halbflüssigen, durchscheinenden Masse und fügt dann unter Umrühren 20 bis 30 pC. reines Wasser zu. Die ausgeschiedene käsige Masse wird mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen in einem Gemenge von 10 Th. Eisessig und 1 Th. Essigsäure mit 3 Aeq. Wasser gelöst. Aus dem Filtrat fällt die Verbindung auf Zusatz von Wasser nieder. Sie ist unlöslich in Alkohol von 95 pC., in Aether (oder einem Gemenge beider), in Chloroform, Essigäther, Benzol und Aceton, wenig löslich in Holzgeist, aber leicht löslich in Eisessig, welcher $^1/_{10}$ Essigsäure mit 3 Aeq. Wasser enthält. Das *lösliche Xyloïdin* (*Fécule isomonazotique*) entsteht durch Einwirkung eines grofsen Ueberschusses (10 bis 12 Th.) rauchender Salpetersäure auf (1 Th.) Stärkmehl. Die gelbe klebrige Lösung wird mit Wasser ver- Xyloïdin.

(1) Arch. Pharm. [2] CXI, 204 (mit Abbildungen). — (2) N. Jahrb. Pharm. XVIII, 337; Chem. Centr. 1863, 351. — (3) Jahresber. f. 1855, 679. — (4) Ann. chim. phys. [3] LXIV, 311; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 358; Chem. Centr. 1862, 865.

Xyloïdin. mischt, der gewaschene und getrocknete Niederschlag in ätherhaltigem Alkohol gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Rückstand löst sich in einem Gemenge von Alkohol und Aether, in Aceton, Essigäther, Holzgeist und in Eisessig, aber nicht in Alkohol von 95 pC. (1). — In gleicher Weise existiren nach Béchamp auch verschiedene Modificationen eines zweifach-nitrirten Stärkmehls (*Fécule diazotique*), von denen die eine in Alkohol von 95 pC., die andere in ätherhaltigem Alkohol löslich ist. Beide entstehen bei der Einwirkung von 12 Th. rauchender Salpetersäure auf 1 Th. Stärkmehl bei 20°. Die durch Glaspulver filtrirte Flüssigkeit wird in eine Kältemischung gestellt und rasch mit 8 Th. concentrirter Schwefelsäure gemischt, wo sich eine voluminöse, weiche Masse abscheidet, die dann mit viel Wasser gewaschen wird. Beide Modificationen haben die Formel $C_{12}H_8O_8, 2NO_5$. Sie sind weniger beständig als die einfach-nitrirten Formen, sofern sie schon bei etwa 175° (letztere bei 198° bis 200°) explodiren und nach einigen Tagen anfangen, sich freiwillig zu zersetzen. Alle diese Salpetersäureverbindungen des Stärkmehls verwandeln sich bei der Behandlung mit neutralem Eisenchlorür (dem etwas Eisenfeile beigemengt ist) in *lösliches* Stärkmehl. Nach beendigter Entwickelung des Stickoxyds wird die filtrirte Flüssigkeit mit Alkohol vermischt, der aus Eisenoxydhydrat und Stärkmehl bestehende Niederschlag zuerst mit Alkohol gewaschen und dann mit Wasser behandelt. Das Filtrat liefert nun mit überschüssigem Barytwasser einen Niederschlag von Stärkmehlbaryt, der nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt und durch Kohlensäure zersetzt wird. Durch Vermischen der wässerigen Lösung mit starkem Alkohol erhält man einen Niederschlag, der

(1) Als jedoch die Einwirkung der Salpetersäure bei 34° (statt bei 20°) statt fand, wurde in Alkohol von 95 pC. lösliches Xyloïdin erhalten.

nach dem Waschen mit absolutem Alkohol getrocknet wird. Er bildet ein weifses, in Wasser lösliches Pulver, dessen Rotationsvermögen dasselbe ist, wie das des normalen löslichen Stärkmehls ($[\alpha]_j$ = 211°,75 nach rechts auf 100 Millimeter). Béchamp nimmt an, dafs die vorstehend beschriebenen Formen des Xyloïdins, wie das Pyroxylin Salpetersäure (und nicht Untersalpetersäure) enthalten. Diese Salpetersäure werde durch Schwefelsäure verdrängt; Eisenchlorür entwickele wie mit einem Aether oder einem Salz der Salpetersäure Stickoxyd und essigs. Eisenoxydul erzeuge neben der regenerirten Muttersubstanz Ammoniak und kein Amin, wie eine nitrirte organische Verbindung.

R. Th. Simler (1) hat beobachtet, dafs eine Mischung von Rohrzuckersyrup mit dem gleichen Vol. concentrirter Schwefelsäure, welche nach beendigter Reaction mit dem 5- bis 10fachen Vol. Wasser verdünnt wird, ein auch in trübem Tageslicht prachtvoll blau fluorescirendes Filtrat liefert. Mit Stärkekleister entsteht die fluorescirende Lösung ebenfalls, aber nicht mit trockener Stärke oder trockenem Zucker. Die saure Flüssigkeit verliert die Fluorescenz nicht beim Sieden, wohl aber bei der Neutralisation mit einer Base; sie enthält eine organische Säure, deren Barytsalz firnifsartig eintrocknet. Rohrzucker.

Gélis (2) theilt als weiteres Resultat seiner Beobachtungen (3) über die aus Zucker in höherer Temperatur entstehenden Producte mit, dafs das Caramelan auch aus Stärkezucker sich bilde und durch Entfärbung mit Thierkohle farblos werde. Es läfst sich nicht wieder rückwärts in Zucker verwandeln. Wenn der Zucker bei der Darstellung des Caramels nicht stark genug oder zu kurze Zeit erhitzt wurde, so enthält der in Alkohol lösliche

(1) Chem. Centr. 1862, 378. — (2) Ann. chim. phys. [3] LXV, 496; Rép. chim. pure IV, 400; Chem. Centr. 1863, 175. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 497.

Rohrzucker. Theil neben Caramelan gleichzeitig viel Glucosan. Letzteres ist ebenfalls farblos und unterscheidet sich von dem Caramelan darin, dafs es durch Wasser oder verdünnte Säuren wieder in Zucker verwandelt werden kann.

J. A. Kaiser (1) hat im Anschlufs an die Untersuchung Völckel's (2) einige weitere Versuche mit den bei der Destillation des Rohrzuckers entstehenden Körpern angestellt. Die von Völckel erhaltene (aldehyd- und acetonhaltige) gelbliche, unter 100° (zwischen 60 und 80°) destillirende Flüssigkeit betrachtet Kaiser, obwohl dieselbe nicht rein dargestellt wurde, der Hauptmasse nach als einen dem Aceton isomeren Körper. Sie färbte sich mit Alkalien und Säuren dunkel und reducirte ammoniakalische Silberlösung. Aus dem zwischen 100 und 180° siedenden schweren Oel war ebenfalls kein reiner Körper abzuscheiden; es ist sauerstoffreich (28 bis 33 pC.), löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und verdickt sich mit Säuren und Alkalien. Das nach Völckel's Verfahren aus dem sauren Zuckertheer dargestellte Assamar lieferte durch Fällung mit Bleizucker und Ammoniak einen gelblichweifsen Niederschlag, aus dessen Analyse Er die Formel $C_{20}H_{10}O_{10}$, 3 PbO berechnet.

Traubenzucker. Nach Fr. Anthon (3) löst sich die Verbindung des Traubenzuckers mit Chlornatrium bei 20° in 0,66 Th. Wasser. Die nur wenig verdünntere, anfangs dünnflüssige Lösung erstarrt aber unter Ausscheidung von Traubenzucker, der sich bei anhaltendem Schütteln, rascher in gelinder Wärme, wieder mit dem Chlornatrium verbindet. Gegenwart von freiem Kochsalz vermindert die Löslichkeit der Verbindung in Wasser.

Parasaccharose. V. Jodin (4) hat einige weitere Mittheilungen gemacht über das schon im Jahresbericht f. 1861, 722 er-

(1) In der S. 516 erwähnten Schrift. — (2) Jahresber. f. 1852, 651; f. 1853, 537. — (3) Dingl. pol. J. CLXVI, 69. — (4) Compt. rend. LV, 720; Bull. soc. chim. 1863, 93; Chem. Centr. 1863, 72.

wähnte eigenthümliche, nur vom 15. Juni bis 15. September bei 16 bis 20° wirksame Ferment, welches die Umwandlung des Rohrzuckers in rechtsdrehende Parasaccharose bedingt. Er hält das Ferment für eine der Bierhefe nahestehende, von ihm *Torula Pastorii* genannte Torulaart, welche nur bei Zutritt von (wenn auch sehr wenig) Luft und bei Anwesenheit von Phosphorsäure (gebunden an Natron oder besser an Ammoniak) wirksam sei. Jodin deutet an, dafs es ihm gelungen sei, umgekehrten Zucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$, ebenfalls in Parasaccharose $C_{12}H_{11}O_{11}$ überzuführen.

Pasteur (1) hat einige neue, die Hefe betreffende Thatsachen mitgetheilt. Als *Alkoholhefe* (*levûre alcoolique*) bezeichnet er die zelligen Gebilde oder organisirten Fermente, welche sich in zuckerhaltigen neutralen oder schwach sauren Flüssigkeiten (Bierwürze, Trauben-, Birnen- und Aepfelsaft) entwickeln. Sie bedingen die geistige Gährung des Zuckers und wechseln sehr im Umfang, der Form und Structur je nach der Zusammensetzung der Flüssigkeit, in welcher sie sich bilden. Ob diese Fermente Varietäten einer und derselben Hefe sind, oder ob es mehrere specifisch verschiedene Alkoholhefen giebt, ist nur schwierig zu entscheiden; Pasteur glaubt indessen, dafs nachstehende Beobachtung dazu beitragen könnte, die Frage aufzuklären, ob zwischen den Bacteriumarten (Infusorien, welche dem Auftreten der Hefe vorangehen sollen) und der Alkoholhefe eine Beziehung des Ursprungs bestehe. Bei der freiwilligen Gährung natürlicher oder künstlicher, neutraler oder nur sehr schwach saurer Zuckerlösungen erscheinen die Bacterien fast stets zuerst, dann zeigen sich die Zellen der oder jener Alkoholhefe. Man überzeugt sich indessen leicht, dafs das Erscheinen der letzteren nichts mit den Bacterien, den Granulationen oder

Gährung; Hefe.

(1) Bull. soc. chim. 1862, 66; im Ausz. J. pharm. [3] XLII, 193.

Gährung; Hefe.

Zellen des Fruchtmarks gemein hat, wenn man die freiwillige (nicht durch Säure hervorgerufene) Bildung der Hefe in ziemlich sauren Zuckerlösungen (wie in dem Saft reifer Trauben) eintreten läfst. In diesem Fall treten keine Bacterien auf, sondern lediglich Hefezellen, bisweilen nur gemengt mit durchsichtigen Krystallen von weins. Kalk. Eben so erzeugen sich in Birnensaft, dem man einige Tausendtel Weinsäure zugefügt hat, nur Hefezellen, während er für sich stets Bacterien und Hefezellen giebt. Das gleichzeitige Vorkommen beider in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit ist demnach von dem neutralen oder sauren Zustand der letzteren abhängig. Pasteur beschreibt die Veränderungen, welche in der Form der durch Knospung sich vermehrenden Hefe während des Verlaufs der Gährung eintreten und theilt Beobachtungen mit, welche für eine Verschiedenheit der Alkoholhefen des Biers und des Traubensafts sprechen. Die mit letzteren bezüglich der Form und Entwickelung nahe verwandte *Mycoderma ceveviciae* oder *M. vini* bedarf des Sauerstoffs und entwickelt Kohlensäure. Bringt man diese Pflanze bei Luftabschlufs in Zuckerwasser, so ändert sie ihre Lebensweise und ihre Eigenschaften in der Art, dafs sie sich gegen den Zucker wie die Alkoholhefe verhält. Sie lebt dann auf Kosten des Sauerstoffs des Zuckers, bewirkt damit dessen Gährung und nimmt durch Knospung und Abschnürung ein Volum und eine Structur an, welche wesentlich verschieden sind von denen der ursprünglichen *Mycoderma vini.*

Couërbe (1) erinnert daran, dafs er schon 1861 die Ansicht ausgesprochen habe, dafs die erste Wirkung der Luft keine direct oxydirende sei. Dieselbe rufe die Entwickelung zahlreicher lebender organischer Kügelchen hervor und erst nach deren Auftreten werde Sauerstoff absorbirt und als Kohlensäure abgeschieden.

(1) Compt. rend. LIV, 568.

Von den im Jahresbericht f. 1861, 726 mitgetheilten Essigbildung.
Beobachtungen ausgehend (wonach die Mycodermaarten die Oxydation vieler organischen Substanzen durch Uebertragung des Sauerstoffs mit überraschender Schnelligkeit bedingen), kam Pasteur (1) zu dem nachstehenden Verfahren der Essigfabrikation. Man säet die *Mycoderma aceti* (die Essigblume) auf die Oberfläche von gewöhnlichem Wasser, welches, neben einigen Zehntausendtel an phosphors. Salzen, 2 pC. seines Volums an Alkohol und 1 pC. von einer früheren Operation herstammende Essigsäure enthält. Die kleine Pflanze entwickelt sich und bedeckt bald völlig die Oberfläche der Flüssigkeit; gleichzeitig verwandelt sich der Alkohol in Essigsäure. Ist die Operation im Gang, ist etwa die Hälfte des Alkohols in Essigsäure übergegangen, so fügt man jeden Tag Alkohol, Wein oder Bier in kleinen Mengen zu, bis der Essig die verlangte Stärke hat oder so lange die Pflanze die Essigbildung bewirkt. Läfst ihre Wirkung nach, so wartet man die Acetification des noch in der Flüssigkeit befindlichen Alkohols ab und entfernt dann, nach dem Abziehen der Flüssigkeit, die Pflanze. Die letztere liefert durch Auswaschen ein schwach saures, stickstoffhaltiges Wasser, welches weiter verwerthet werden kann. Das Gefäfs wird nun von Neuem beschickt. Es ist unerläfslich, dafs stets Alkohol neben der Pflanze vorhanden ist, sofern andernfalls der Sauerstoff, unter Bildung von Kohlensäure und Wasser, auf die Essigsäure und auf die flüchtigen, das Arom des Essigs bedingenden Substanzen übertragen wird. Aufserdem kehrt bei der Pflanze die einmal verlorene Fähigkeit der Essigbildung nur mit weit geringerer Energie zurück. Es ist ferner erforderlich, dafs man die Entwickelung der Pflanze nicht zu sehr begünstigt, weil dadurch, indem ihre Activität unverhältnifsmäfsig zunimmt,

(1) Compt. rend. LV, 28; Instit. 1862, 222.

Essigbildung. die Essigsäure, auch bei Anwesenheit von Alkohol, oxydirt wird. Ein Gefäfs, welches bei einem Quadratmeter Oberfläche 50 bis 100 Liter Flüssigkeit enthält, liefert täglich das Aequivalent von 5 bis 6 Liter Essig. Mittelst eines in Zehntelgrade getheilten, im Deckel befestigten und mit der Kugel in die Flüssigkeit tauchenden Thermometers läfst sich der Gang der Operation leicht beobachten. Am zweckmäfsigsten wendet man flache, hölzerne, den Kühlschiffen der Brauereien ähnliche Gefäfse an. Sie sind mit Deckeln und an entgegengesetzten Seiten mit zwei engen Oeffnungen zum Eintritt der Luft versehen. Durch zwei am Boden des Gefäfses befestigte, seitlich mit kleinen Löchern versehene Röhren von Guttapercha läfst man die alkoholische Flüssigkeit zufliefsen, ohne dafs der Deckel gehoben oder das die Oberfläche bedeckende Gebilde gestört wird. Je gröfser die Dimensionen des Gefäfses sind und je niedriger die Temperatur, desto mehr Vortheile bietet das Verfahren. Es ist unerläfslich, dafs die Flüssigkeit phosphors. Salze, die unorganischen Nahrungsmittel der Pflanze, enthält. Um die Vortheile des neuen Verfahrens hervorzuheben, erwähnt Pasteur, dafs bei der nur auf Wein anwendbaren Orleans'schen Methode etwa 100 Liter guter Essig und $^1/_{10}$ gewöhnlicher Wein in Fässern von etwa 200 Liter Inhalt 6 bis 8 Wochen der Ruhe überlassen werden. Man zieht alsdann alle 8 bis 10 Tage 10 Liter Essig ab und ersetzt ihn wieder durch 10 Liter Wein; jedes Fafs liefert so in acht Tagen etwa 10 Liter Essig. Bei der deutschen Schnellessigfabrikation ist dagegen nur Alkohol, nicht auch Wein oder Bier anwendbar. Es findet dabei beträchtlicher Verlust an Alkohol statt, sofern derselbe im feinzertheilten Zustande einem warmen Luftstrom ausgesetzt ist. Auch fehlt diesem Essig das Arom des mit dem doppelten Preis bezahlten Weinessigs. Ein weiterer Uebelstand des Orleans'schen Verfahrens ist das Auftreten der Essigälchen, welche in den stets nur theilweise entleert werden-

den Fässern in ungeheurer Menge sich anhäufen. Da diese Thierchen des Sauerstoffs zu ihrem Leben bedürfen und da anderseits die Essigbildung nur auf der Oberfläche der Flüssigkeit in dem sich stets erneuernden und allen Sauerstoff aufnehmenden dünnen Schleier der *Mycoderma aceti* vor sich geht, so flüchten sich die Thiere, um athmen zu können, auf die Wände der Fässer, eine weifse, über 1 Millimeter dicke und mehrere Centimeter hohe, belebte Schichte bildend. In dem Mafse, als die Pflanze die Oberfläche mehr und mehr überzieht, veranlassen die Essigaale das Untertauchen der ersteren und damit das Vernichten oder Verlangsamen ihrer Wirkung. Die Vortheile des neuen Verfahrens liegen darnach auf der Hand. Die im Wesentlichen unter denselben Bedingungen wie bei dem Orleans'schen Verfahren verlaufende Essigbildung ist um das drei- bis vierfache rascher und die Essigälchen haben, wenn sie entstehen, keine Zeit sich zu vermehren, da der Inhalt eines jeden Gefäfses ganz erneuert wird, wenn die Wirkung der Pflanze erschöpft ist. Essigbildung.

Pasteur (1) hat ferner beobachtet, dafs bei der Umwandlung des Alkohols in Essigsäure unter dem Einflufs der *Mycoderma aceti* stets Bernsteinsäure gebildet wird, insbesondere dann, wenn die Pflanze an der Oberfläche der alkoholischen, phosphors. Salze enthaltenden Flüssigkeit sich entwickelt. — Bei der Umwandlung des milchs. Kalks in Buttersäure entwickeln sich nach Pasteur Kohlensäure und Wasserstoff nicht in dem der Gleichung $C_{12}H_{12}O_{12} = C_8H_8O_4 + C_4O_8 + H_4$ entsprechenden Verhältnifs. Der Wasserstoff tritt in geringerer Menge auf, jedoch schwankt das Verhältnifs beider Gase bei einer und derselben wie bei verschiedenen Gährungen und bisweilen entwickelt sich reine Kohlensäure. Pasteur vermuthet, dafs der Butylalkohol als gewöhnliches Product der Buttersäuregährung auftrete. Die frühere Angabe (2),

(1) Bull. soc. chim. 1862, 52. — (2) Jahresber. f. 1861, 727.

dafs ohne Sauerstoff lebende Infusorien die Buttersäuregährung bedingen, bestätigt Er von Neuem. Diese Thierchen entwickeln sich ohne andere Nahrungsmittel als Kohlenhydrate (wie Milchsäure), Ammoniak und phosphors. Salze.

Infusorienbildung.

J. Wyman (1) erhielt bei einer Reihe von Versuchen über die Bildung von Infusorien in, organische Materien (Zucker, Leim, Fleischbrühe, Harn u. s. w.) enthaltenden Flüssigkeiten Resultate, welche nicht im Einklang stehen mit denen Hoffmann's und Pasteur's. Es entstanden Infusorien in den gekochten Lösungen der organischen Substanzen, eben so wohl wenn die Luft durch rothglühende Röhren zuströmte, als wenn die Lösung mit der Luft in hermetisch verschlossenen Gefäfsen der Siedehitze des Wassers ausgesetzt worden war.

Mannit.

Von der Ansicht ausgehend, dafs die Bildung des bei der Milchsäure- und schleimigen Gährung auftretenden Mannits der Entstehung der Bernsteinsäure aus Fumarsäure analog sei, hat E. Linnemann (2) mit Erfolg versucht, den Zucker durch Zufuhr von Wasserstoff in Mannit zu verwandeln. Es gelingt diefs am besten mit Rohrzucker, welcher bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Schwefelsäure modificirt wurde. Man versetzt die von der Säure befreite concentrirte Lösung nach und nach mit kleinen Mengen von Natriumamalgam, indem man die Einwirkung durch Abkühlen mäfsigt. Sobald die Flüssigkeit alkalisch geworden ist, hört die Wasserstoffentwickelung fast ganz auf; sie tritt gar nicht ein, wenn vor dem Eintragen des Amalgams etwas Kali zugefügt wurde. Nach vollendeter Einwirkung übersättigt man schwach mit Schwefelsäure, verdampft unter Zusatz von etwas Kreide und be-

(1) Sill. Am. J. [4] XXXIV, 79; Instit. 1863, 62. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 136; im Ausz. Ann. chim. phys. [3] LXVI, 496; Rép. chim. pure V, 47; J. pr. Chem. LXXXVIII, 59; Chem. Centr. 1862, 815; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 243; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 272.

handelt die von schwefels. Salz gröfstentheils befreite Mutterlauge mit Alkohol. Aus der eingeengten Lösung krystallisirt der Mannit bei längerem Stehen. Er hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_{12}$ und den Schmelzpunkt (165 bis 166°) des gewöhnlichen Mannits. Die wässerige Lösung des modificirten Rohrzuckers nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein beträchtliche Menge von Brom auf unter Bildung von nur wenig Bromwasserstoff. Wahrscheinlich entsteht durch directe Addition Dibrommannit.

V. de Luynes (1) hat nachgewiesen, dafs dem Erythrit (Erythromannit oder Erythroglucin) die Formel $C_8H_{10}O_8$ zukommt, welche schon von Berthelot als wahrscheinlich angedeutet wurde. Erhitzt man den Erythrit mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so scheidet sich Jod ab und es destillirt Jodbutyl als ölartige, bei 120° siedende und die Augen stark reizende Flüssigkeit über. Es schliefst sich dieses Verhalten der Beobachtung von Wanklyn und Erlenmeyer (2) an, wonach aus dem Mannit durch Jodwasserstoffsäure Jodcaproyl entsteht. Mit der Formel $C_8H_{10}O_8$ wäre der Erythrit ein vieratomiger Alkohol. Erythrit.

L. Gilmer (3) hat gezeigt, dafs das Melampyrin von Hünefeld, für welches Eichler (4) die Formel $C_{12}H_{15}O_{13}$ aufstellte, identisch ist mit Dulcit (5). Die Zusammensetzung desselben entspricht der Formel $C_{12}H_{14}O_{12}$. Die durch Kochen mit Barytwasser in ausgebildeten Krystallen zu erhaltende Barytverbinduug ist, über Schwefelsäure getrocknet, $C_{12}H_{12}O_{10}$, 2 BaO + 9 HO. Das Melampyrin Melampyrin.

(1) Compt. rend. LV, 624; Rép. chim. pure IV, 438; Ann. Ch. Pharm. CXXV, 252; J. pr. Chem. LXXXVIII, 256; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 646; Arch. Pharm. CXIII, 31; Chem. Centr. 1863, 312, 313. — (2) Jahresber. f. 1861, 731; Erlenmeyer und Wanklyn heben (in der S. 480 angef. Abhandl.) hervor, dafs die Identität des von Luynes aus Erythrit erhaltenen Körpers mit Jodbutyl sicherer zu ermitteln sei. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 372; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 531; Chem. Centr. 1862, 847. — (4) Jahresber. f. 1856, 665. — (5) Auch der Evonymit von Kubel (S. 481) ist nach Gilmer's Vermuthung identisch mit Dulcit.

Melampyrin. krystallisirt, wie der Dulcit, monoklinometrisch; die beobachteten Flächen waren ∞P; $+P$; $-P$; $+P\infty$; $-P\infty$ mit den Kantenwinkeln $\infty P : \infty P = 112^0$, $+P : -P = 115^0,45'$ und $\infty P : +P = 134^0,35'$. Der Schmelzpunkt liegt bei 182°. 100 Th. Wasser lösen bei 16° 3,4 Th. Melampyrin, bei 15° 3,2 Th. Dulcit. Mit Salpetersäure liefert das Melampyrin, wie der Dulcit neben viel Schleimsäure einen in alkalischer Lösung Kupferoxyd reducirenden Körper. Die Bildung von Traubensäure, wie sie Carlet beobachtete, konnte Gilmer nicht nachweisen.

Erlenmeyer und Wanklyn (1) finden für das (von Merck aus *Melampyrum nemorosum* und *M. vulgatum* dargestellte) Melampyrin ebenfalls die Formel $C_{12}H_{14}O_{12}$. Nach ihrer Bestimmung lösen 100 Th. Wasser bei 16°,5 2,94 Th. Melampyrin (aber 16,07 Th. Mannit). Bei der Destillation des Melampyrins mit concentrirter Jodwasserstoffsäure im Kohlensäurestrom bildet sich, wie aus Mannit (2), Hexyljodür (Jodcaproyl), $C_{12}H_{13}J$, aber in geringerer und wechselnder Menge. 4 Grm. Melampyrin gaben mit 60 CC. Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 124°) 2 Grm. Hexyljodür; 20 Grm. mit 230 CC. Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 126°) dagegen nur 5,5 CC. Das rohe dunkle Oel wird durch Waschen mit schwefligs. Natron und Destillation mit Wasser im Kohlensäurestrom gereinigt; es siedet dann bei 165 bis 175° und verwandelt sich mit alkoholischer Kalilauge in *Hexylen*, $C_{12}H_{12}$ (Siedepunkt 68 bis 70°), mit Brom in *Hexylenbromür*, $C_{12}H_{12}Br_2$. Wanklyn und Erlenmeyer theilen noch vorläufig mit, daſs der durch Behandlung des Hexyljodürs mit Silberoxyd und Wasser (neben viel Hexylen und einem polymeren, höher siedenden Kohlenwasserstoff, dem *Parahexylen*) entstehende Hexyl-

(1) Chem. Soc. J. XV, 456; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 641; Arch. Pharm. CXIII, 25; J. pr. Chem. LXXXVIII, 294, 300; Ann. chim. phys. [3] LXVIII, 203; Rép. chim. pure V, 379. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 731.

alkohol, $C_{12}H_{14}O_2$, bei 136° (und nicht wie der normale bei 151°) siedet. Er ist unlöslich in Wasser, hat das spec. Gew. 0,8327 bei 0° und liefert mit concentrirter Schwefelsäure bei 0° Parahexylen, aber keine Spur von Hexylschwefelsäure. Das mit wässerigem Kali sich nicht zersetzende Hexyljodür spaltet sich bei jedem Versuch der Umwandlung in einen zusammengesetzten Aether in Jodwasserstoff und in Hexylen.

W. Kubel (1) hat einen von Hartig in der Cambialschicht der Zweige von *Evonymus europaeus* beobachteten krystallisirten Körper untersucht. Die im Frühjahr von dickeren Zweigen gesammelte, unter der äufseren grünen Rinde liegende Schicht wird mit starkem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten des Auszugs bilden sich kleine, farblose, glasglänzende, monoklinometrische Krystalle, welche bei 182° schmelzen, sich leicht in Wasser und verdünntem Weingeist, kaum in absolutem Alkohol oder Aether lösen. Die Lösung reducirt Silber- aber bei Gegenwart von Kali nicht Kupferoxyd. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{14}O_{12}$. Gilmer hält (wie S. 479 erwähnt ist) den Evonymit für identisch mit dem Dulcit; der gleiche Schmelzpunkt und die Krystallform sprechen dafür. Evonymit.

Rosenstiehl (2) hat versucht, durch Einwirkung von essigs. Silber auf sechsfach-gechlortes Benzol (Trichlorbenzin, $C_{12}H_6Cl_6$), ein künstliches Glucosid darzustellen, um zu erforschen, ob das Benzol wirklich das Radical Glucoside.

(1) J. pr. Chem. LXXXV, 372; J. pharm. [3] XLII, 528; Bull. soc. chim. 1863, 92. — (2) Compt. rend. LIV, 178; Rép. chim. pure IV, 149; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 279; J. pr. Chem. LXXXVIII, 58; Chem. Centr. 1862, 810.

Glucoside.

des mit der Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6\\H_6\end{matrix}\right\}O_{12}$ als sechsatomiger Alkohol zu betrachtenden Traubenzuckers sei. Eine mit 6 Aeq. essigs. Silber vermischte essigs. Lösung von sechsfach-gechlortem Benzol enthält nach 30 stündigem Erhitzen auf 160° einen, Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirenden Körper. Schüttelt man die Flüssigkeit nach dem Neutralisiren der Essigsäure mit kohlens. Natron mit Aether, so hinterläfst letzterer beim Verdampfen ein gefärbtes, bitterschmeckendes und Kupferoxyd reducirendes Oel, welches ein Gemenge mehrerer Glucoside zu sein scheint. Durch mehrstündiges Erwärmen dieses Oels mit verdünnter Schwefelsäure werden die leichter veränderlichen Glucoside zersetzt und es scheiden sich dann aus der sauren Flüssigkeit kleine, sehr bittere, in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure lösliche Krystalle ab, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure entwickeln. Die Analyse dieser nur in geringer Menge sich bildenden Krystalle führte zur Formel $\left.\begin{matrix}C_{24}H_{12}\\3\,(C_4H_3O_2)\\Cl_9\end{matrix}\right\}O_6$, wonach ihre Bildung der Gleichung : $\left.\begin{matrix}C_{24}H_{12}\\Cl_{12}\end{matrix}\right\} + 3\,C_4H_3AgO_4 = 3\,AgCl + \left.\begin{matrix}C_{24}H_{12}\\3\,(C_4H_3O_2)\\Cl_9\end{matrix}\right\}O_6$ entspräche. Beim sechsstündigen Erhitzen von 2 Aeq. des sechsfach-gechlorten Benzols mit 3 Aeq. essigs. Silber auf 160° entstand ein in heifsem Wasser leicht löslicher und daraus in ölartigen Tropfen sich abscheidender Körper, dessen Analyse der Formel $\left.\begin{matrix}C_{24}H_{12}\\4\,(C_4H_3O_2)\\Cl_8\end{matrix}\right\}O_8$ entsprechen soll. Rosenstiehl vermuthet indessen, dieser leicht veränderliche Körper sei ein Gemenge mehrerer, nicht leicht zu isolirender Glucoside. Es bleibt bei der Reaction stets ein grofser Theil des Chlorbenzols unzersetzt; es wird metallisches Silber ausgeschieden und viel Kohlensäure gebildet.

T. L. Phipson (1) giebt an, dafs aus einer weingeistigen Lösung von 1 Aeq. Salicin und 1 Aeq. Benzoësäure Populin herauskrystallisire (?). Auch mit Weinsäure und Citronensäure soll das Salicin krystallisirbare Verbindungen bilden. Populin.

A. Kromayer (2) hat den Bitterstoff der Enzianwurzel (*Gentiana lutea*) dargestellt. Er nennt denselben (zum Unterschiede von dem gelben, geschmacklosen Gentianin oder Gentisin) *Gentiopikrin*. Es ist nur aus den frischen Wurzeln leicht zu gewinnen. Das weingeistige Extract derselben wird in 3 Th. Wasser gelöst, die Lösung zweimal mit guter Knochenkohle behandelt und die mit kaltem Wasser gewaschene und getrocknete Kohle mit starkem Weingeist ausgekocht, welcher den Bitterstoff der Kohle entzieht. Nach dem Abdestilliren des Weingeists verdünnt man den braunen Syrup mit $^1/_2$ Vol. Wasser und erwärmt die von ausgeschiedenem Harz getrennte Lösung unter Wasserzusatz mit geschlämmtem Bleioxyd. Das vom Blei durch Schwefelwasserstoff befreite heifse Filtrat wird zum Syrup verdampft, mit Aether geschüttelt, die nach 24 Stunden sich bildende Krystallmasse abgeprefst und aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas Kohle umkrystallisirt. Eine weitere Menge des Bitterstoffs läfst sich aus der mittelst Kohle nicht völlig entbitterten Lösung des weingeistigen Extracts der Wurzel gewinnen. Man fällt dieselbe mit Bleiessig, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, filtrirt heifs, verdampft, löst den Rückstand in Alkohol und vermischt mit dem gleichen Vol. Aether. Die vom ausgeschiedenen syrupartigen Zucker abgegossene Lösung wird abdestillirt und der Rückstand mit Aether geschüttelt, wo der Bitterstoff krystallisirt. Sechs Pfd. frische Wurzeln lieferten 4 Grm. Gentiopikrin. Es kry- Enzianbitter (Gentiopikrin).

(1) Chem. News VI, 278. — (2) Arch. Pharm. [2] CX, 27; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 514; Wien. Acad Ber. XLV (2. Abtheil.), 149; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 547; Chem. Centr. 1863, 14.

Enzianbitter (Gentiopikrin). stallisirt in zu Körnern vereinigten oder strahlig gruppirten, farblosen, rein bitter schmeckenden Nadeln, welche sich leicht in Wasser oder wässerigem Weingeist, schwer in absolutem Alkohol und gar nicht in Aether lösen. Es schmilzt bei 120 bis 125° zu einer bräunlichen, amorph erstarrenden Flüssigkeit, färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen carminroth und mit Alkalien gelb; es reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Siedehitze, alkalische Kupferlösung jedoch erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung entspricht der Formel $C_{40}H_{30}O_{24}$; lufttrocken enthält sie 2,6 pC. Wasser. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, nicht aber mit Hefe, spaltet sich das Gentiopikrin, entsprechend der Gleichung: $C_{40}H_{30}O_{24} = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{28}H_{16}O_{10} + 2\,HO$, in gährungsfähigen Zucker und in *Gentiogenin*, $C_{28}H_{16}O_{10} + 2\,HO$. Dieses letztere ist ein gelbbraunes, amorphes, in heifsem Wasser harzartig werdendes Pulver von bitterem Geschmack. Bei 100° wird es wasserfrei. Die alkoholische Lösung ist gelbbraun, wird durch Thierkohle nicht entfärbt und durch Bleisalze nicht gefällt; sie reducirt aber ammoniakalische Silberlösung. Das Gentiogenin hat dieselbe Zusammensetzung wie das Physalin (1) und enthält 6 At. Wasserstoff mehr als das nicht bittere Gentianin, $C_{28}H_{10}O_{10}$. Aus trockenen Enzianwurzeln gelingt es nicht, das krystallisirte Gentiopikrin zu erhalten. Das alkoholische Extract derselben ist weit reicher an harzartigen Stoffen, als das der frischen.

Syringin. A. Kromayer (2) hat ferner Näheres über das Syringin mitgetheilt (3). Dasselbe findet sich vorzugsweise (zu 0,7 pC.) in der, Mitte März gesammelten Rinde des Flieders (*Syringa vulgaris*); später (Ende April) geerntete

(1) Jahresber. f. 1852, 670. — (2) Arch. Pharm. [2] CIX, 18, 216; Chem. Centr. 1862, 193. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 744.

Rinde enthält weit weniger (0.2 pC.) davon, die Knospen nur Spuren, und in den Blättern und halbreifen Früchten fehlt es gänzlich. In diesen ist dagegen eine reichliche Menge von Mannit neben einem unkrystallisirbaren Bitterstoff (Syringopikrin) vorhanden. Zur Darstellung des Syringins wird der heifse wässerige Auszug der Mitte März abgeschälten Rinde mit Bleiessig gefällt und das mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Filtrat zum dünnen Syrup verdampft. Der nach 24 Stunden entstandene Krystallbrei wird mit wenig Wasser angerührt, auf ein Filter geworfen, abgeprefst und unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Die verdampfte Mutterlauge tritt an starken Alkohol ebenfalls noch etwas Syringin ab. Es krystallisirt in farblosen, oft $^1/_2$ Zoll langen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche geschmacklos sind, neutral reagiren, bei 115° unter Verlust von 4,5 pC. Wasser undurchsichtig werden, bei 212° schmelzen und dann amorph erstarren. Es ist leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether; die Lösungen färben sich mit dem gleichen Vol. concentrirter Schwefelsäure prachtvoll dunkelblau, bei mehr Säure violett; die blaue Lösung setzt beim Vermischen mit Wasser reichliche graublaue Flocken ab, welche in Alkohol und in Ammoniak mit kirschrother Farbe sich lösen. Die farblose Lösung des Syringins in concentrirter Salzsäure setzt beim Erhitzen ebenfalls blaue Flocken ab, die Lösung in concentrirter Salpetersäure ist tief blutroth. Das Syringin reducirt weder alkalische Kupferoxydlösung, noch salpeters. Silberoxyd. Durch Chlorgas färbt sich die wässerige Lösung rothbraun und wird dann wieder fast farblos; der mit kohlens. Blei gesättigten Flüssigkeit läfst sich sodann durch Alkohol ein bitter und kratzend schmeckender, syrupartiger Körper entziehen, welcher in Aether löslich ist, sauer reagirt, Kupferoxyd und Silberoxyd in alkalischer Lösung reducirt und mit Eisenchlorid sich dunkelblau färbt. Das lufttrockene Syringin hat nach Kro-

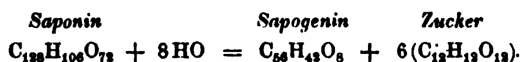
Syringin.

Syringin. m a y e r's Analyse die Formel $C_{38}H_{28}O_{20} + 2HO$; bei 115° getrocknet ist es wasserfrei. Es spaltet sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder besser Salzsäure entsprechend der Gleichung $(C_{38}H_{28}O_{20} + 2HO) + 2HO = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{26}H_{18}O_{10}, 2HO$ in gährungsfähigen Zucker und in *Syringenin*, $C_{26}H_{18}O_{10} + 2HO$, welches sich in zähen zusammenballenden Flocken absetzt. Es bildet nach dem Waschen mit Wasser eine hell rosenrothe, amorphe Masse, wird bei 100° wasserfrei, schmilzt bei 170 bis 180°, ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Weingeist mit kirschrother Farbe und scheidet sich beim Verdunsten dieser Lösung als hell zimmtfarbiges, aus durchsichtigen Kugeln bestehendes Pulver aus. Es verhält sich gegen Säuren wie das Syringin. — Das bei der Bereitung des Syringins aus der Rinde in der Mutterlauge bleibende *Syringopikrin* läfst sich derselben durch Thierkohle entziehen. Behandelt man die mit warmem Wasser gewaschene Kohle mit heifsem Alkohol, so erhält man nach dem Verdunsten (und nochmaligen Erwärmen mit Kohle) eine gelblich gefärbte, bitter schmeckende, in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether lösliche Masse, welche durch Gerbsäure, aber nicht durch Bleiessig gefällt wird und die erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure alkalische Kupferlösung reducirt.

Saponin. Fr. Rochleder (1) hat, veranlafst durch die Arbeiten Overbeck's und Bolley's (2), seine frühere Untersuchung des Saponins (3) gemeinschaftlich mit Schwarz und Payr nochmals aufgenommen, um die Zusammensetzung dieses Körpers, sowie die des Sapogenins festzustellen. Er hebt zuerst hervor, dafs man aus der

(1) Vorläufige Anzeige Wien. Acad. Ber. XLIV (2. Abtheil.), 494, 499; ausführl. Abhandl. Wien. Acad. Ber. XLV (2. Abtheil.), 7; J. pr. Chem. LXXXV, 275; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 177; Rép. chim. pure IV, 469. — (2) Jahresber. f. 1854, 635, 636, 638. — (3) Jahresber. f. 1853, 554.

Wurzel von *Gypsophila Struthium* nach dem von Ihm früher angewendeten Verfahren nicht immer reines Saponin, sondern bisweilen ein Gemenge desselben mit einem oder mehreren anderen Körpern erhalte, was vielleicht mit der Erntezeit der Wurzel zusammenhänge. Um das Saponin von diesen Beimengungen zu trennen, vermischt man die concentrirte wässerige Lösung mit gesättigtem Barytwasser, wo die Barytverbindung des Saponins niederfällt, während die Verunreinigungen gelöst bleiben. Der weiſse Niederschlag wird mit Barytwasser gewaschen, in Wasser gelöst, mit Kohlensäure zersetzt und aus dem Filtrat das Saponin mit ätherhaltigem Alkohol gefällt. Für das so gereinigte, bei 100° getrocknete Saponin stellt Rochleder die Formel $C_{128}H_{106}O_{72}$ auf. Die unter dem Einfluſs von Säuren eintretende Spaltung desselben in Sapogenin und in Zucker ist nur schwierig zu vollenden; bei unvollkommener Spaltung erzeugen sich unkrystallisirbare Substanzen von der Zusammensetzung des Saponins minus 2 oder mehreren Mol. Zucker. Diesem Umstand sind die abweichenden Resultate der früheren Analysen des Sapogenins zu zuschreiben. Kocht man das reine Saponin in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit wässeriger Salzsäure und wiederholt man dies mit den abgeschiedenen gelatinösen, in absolutem Weingeist gelösten Flocken, so erhält man weiſse Krystalle von reinem Sapogenin, $C_{56}H_{42}O_8$. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heiſsem Weingeist. Man befreit es von färbenden Materien durch Vermischen der Lösung in weingeistigem Kali mit wässerigem Kali, wo Sapogeninkali niederfällt, dem durch Waschen mit Wasser und verdünnter Salzsäure das Kali entzogen werden kann. Für die vollkommene Spaltung des Saponins giebt Rochleder die Gleichung: Saponin.



$$C_{128}H_{106}O_{72} + 8HO = C_{56}H_{42}O_8 + 6(C_{12}H_{12}O_{12}).$$

Der dabei erhaltene Zucker ist kein Traubenzucker. Er ist unkrystallisirbar und im Moment der Abscheidung wie Dextrin oder Gummi in Alkohol fast ganz unlöslich. Die Aesculinsäure Fremy's (1), $C_{52}H_{46}N_{24}$, hält Rochleder für ein unvollkommenes, durch Austreten von nur 2 Mol. Zucker entstandenes Spaltungsproduct des Saponins.

Caïncin. Rochleder (2) hat auch über das schon früher (3) von Ihm gemeinschaftlich mit Hlasiwetz untersuchte *Caïncin* (Caïncasäure) Mittheilungen gemacht. Er berechnet für dasselbe aus den erneuten Analysen die Formel $C_{120}H_{91}O_{53}$. Zu seiner vollständigen Spaltung erhitzt man es in alkoholischer Lösung, zuletzt unter Zusatz von Wasser, einige Stunden im Wasserbad, löst dann die ausgeschiedene gallertartige Substanz, nach dem Waschen mit Wasser, in weingeistigem Kali und verdampft. Nach der Entfernung des Weingeistes setzt sich aus der wässerigen Lösung eine Kaliverbindung, $C_{60}H_{46}O_8$, KO, in weifsen Nadeln ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus kalihaltigem schwachem Weingeist das reine, dem Sapogenin homologe *Caïncetin*, $C_{60}H_{46}O_8$, liefert. Eine Barytverbindung von der Formel $C_{60}H_{47}O_9$, BaO erhält man als weifsen, krystallinischen Niederschlag beim Vermischen der weingeistigen Lösung des Caïncetinkalis mit wässerigem Chlorbaryum. Das Caïncetin schiefst aus Weingeist nur schwierig in erkennbaren Krystallen an; durch Wasser wird es als durchsichtige, alle Flüssigkeit einschliefsende Gallerte ausgeschieden. Für die Spaltung des Caïncins durch Säuren giebt Rochleder die Gleichung: $C_{120}H_{91}O_{53} + 15HO = C_{60}H_{46}O_8 + 5(C_{12}H_{12}O_{12})$. Der sich bildende Zucker ist nicht bestimmbar, sofern er sich theilweise zersetzt; er ist unkrystallisirbar und kein Traubenzucker. Das früher als Chiococcasäure bezeichnete

(1) Jahresber. f. 1854, 634. — (2) In der S. 486 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1850, 387.

und für identisch mit Chinovasäure gehaltene Spaltungsproduct des Caïncins, $C_{72}H_{56}O_{18}$, zerfällt bei weiterer Behandlung mit salzs. Gas in alkoholischer Lösung in Caïncetin und in Zucker, ähnlich wie das homologe unvollkommene Spaltungsproduct des Saponins, $C_{68}H_{52}O_{18}$, Sapogenin und Zucker liefert.

Bestandtheile der Samen von Aesculus Hippocastanum.

Fr. Rochleder (1) hat ferner in einer ausführlichen Abhandlung die Resultate einer Untersuchung der reifen Samen der Rofskastanie vorgelegt. Der kalt bereitete weingeistige Auszug der Kotyledonen der frischen reifen Samen hinterläfst nach dem Abdestilliren des Weingeists einen braunen Syrup, der beim Stehen eine schwache Fettschichte abscheidet. Die weit beträchtlichere, von dem Fett getrennte Extractmasse enthält eine Anzahl, zum Theil schon von Fremy beobachteter Körper, bezüglich deren (auf der Fällbarkeit durch Bleizucker, Bleiessig, Thonerdehydrat u. s. w. beruhenden) Isolirung und Reindarstellung wir auf Rochleder's ausführliche Beschreibung verweisen müssen. — Den in den Kotyledonen der reifen Samen zum Theil freien, zum gröfseren Theil aber an Basen gebundenen und stets nur in verhältnifsmäfsig geringer Menge vorhandenen Bitterstoff nennt Rochleder *Argyraescin*, weil er auf dem Filter zu einer silberglänzenden Haut eintrocknet. Er löst sich in Wasser, Alkohol, Essigsäure und leichter noch in Alkalien, wird durch Aether aus der alkoholischen Lösung schleimig, amorph gefällt, bleibt beim Verdunsten der wässerigen oder alkoholischen Lösung als gummiartige Masse zurück, krystallisirt aber aus wasserhaltigem Weingeist in mikroscopischen, durchsichtigen, sechsseitigen Tafeln. Das bei 100° getrocknete amorphe oder krystallisirte Argyraescin entspricht nach einer grofsen Zahl von Analysen der Formel $C_{108}H_{87}O_{49}$; bei 130° im

(1) J. pr. Chem. LXXXVII, 1; Chem. Centr. 1863, 17, 33; Bull. soc. chim. 1863, 219.

Bestandtheile der Samen von Aesculus Hippocastanum.

Kohlensäurestrom getrocknet, ist es $C_{108}H_{86}O_{48}$. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit goldgelber Farbe; bei Wasserzusatz wird diese Lösung zuerst blutroth und läfst dann graugrüne Flocken fallen, während sich ein Geruch nach fetter Säure entwickelt. Durch Einwirkung verdünnter Säuren (am besten von Salzsäure) spaltet sich das Argyraescin in wässeriger oder alkoholischer Lösung bei 100°, entsprechend der Gleichung : $C_{108}H_{86}O_{48} = C_{84}H_{62}O_{24} + 2\, C_{12}H_{12}O_{12}$ in Zucker und in *Argyraescetin*, $C_{84}H_{62}O_{24}$. Letzteres fällt aus der gelben, sauren Lösung auf Zusatz von Wasser in gelblichen Flocken nieder, die durch partielle Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser weifs erhalten werden. Es ist nach dem Trocknen amorph, kreideähnlich, schmilzt wie ein Harz und entwickelt, wie auch das Argyraescin, beim stärkeren Erhitzen einen weihrauchartigen Geruch. Erwärmt man die farblose Lösung des Argyraescins in Kalilauge, so wird sie gallertartig, dann wieder dünnflüssig in Folge einer je nach der Dauer der Einwirkung etwas verschiedenen Spaltung, bei welcher stets Propionsäure gebildet wird. Bei schwächerer Lauge und kürzerer Einwirkung entsteht nach der Gleichung : $C_{108}H_{86}O_{48} + 2\,HO = C_{102}H_{82}O_{46} + C_6H_6O_4$, neben Propionsäure eine Säure, die der Gleichung : $C_{102}H_{82}O_{46} + 4\,HO = C_{96}H_{80}O_{46} + C_6H_6O_4$ entsprechend, bei weiterer Einwirkung wieder Propionsäure und dasselbe Spaltungsproduct, *Aescinsäure*, $C_{96}H_{80}O_{46}$, liefert, welches nach der Gleichung $C_{108}H_{86}O_{48} + 6\,HO = C_{96}H_{80}O_{46} + 2\,C_6H_6O_4$ auch unmittelbar aus Argyraescin erhalten werden kann. Vermischt man die wieder flüssig gewordene Lösung des Argyraescins in Kalilauge von 1,27 spec. Gew. mit etwas Alkohol, so scheidet sich das Kalisalz der intermediären Säure $C_{102}H_{82}O_{46}$ (die auch fertig gebildet in den Kotyledonen vorhanden ist) in weifsen, seideglänzenden Krystallen aus. Die Analyse des daraus dargestellten, in Wasser nicht löslichen Barytsalzes entspricht der Formel $C_{102}H_{86}O_{50} + 4\,BaO$. Auch die gleichzeitig entstehende

Propionsäure wurde durch die Analyse des Barytsalzes identificirt. — Den von Fremy für Saponin gehaltenen Bestandtheil der Rofskastanien nennt Rochleder *Aphrodaescin*, weil seine wässerige Lösung stark schäumt. Es macht, an Basen gebunden, von welchen es durch Bleisalze abgeschieden werden kann, neben Zucker in der Regel die Hauptmasse des weingeistigen Extracts der Kotyledonen aus. Es bildet ein amorphes, farbloses Pulver, dessen Staub heftiges Niefsen erregt. Es unterscheidet sich von dem, ihm sonst sehr ähnlichen Saponin durch seine gröfsere Löslichkeit in Weingeist und das Verhalten gegen Alkalien. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{104}H_{84}O_{46}$ (nach anderen Analysen auch $C_{104}H_{85}O_{47}$). Für zwei schwer lösliche Barytverbindungen wurde die Zusammensetzung $C_{104}H_{88}O_{45}$, BaO und $C_{104}H_{88}O_{50}$, BaO ermittelt. Durch die Einwirkung von Alkalien zerfällt das Aphrodaescin unter denselben Erscheinungen wie das Argyraescin nach der Gleichung: $C_{104}H_{84}O_{46} + 4HO = C_{96}H_{80}O_{46} + C_8H_8O_4$, in Aescinsäure und in Buttersäure; es ist demnach mit der aus Argyraescin entstehenden Säure $C_{102}H_{82}O_{46}$ homolog. Die als Zersetzungsproduct des Argyraescins und Aphrodaescins auftretende, in kleiner Menge auch in den Kotyledonen vorhandene *Aescinsäure*, $C_{96}H_{80}O_{46}$ (nach anderen Analysen auch $C_{96}H_{79}O_{45}$ und $C_{96}H_{82}O_{48}$), wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser, aus der alkalischen durch Säuren als gelatinöse Masse gefällt; auch beim Verdunsten der Lösung in wasserhaltigem Weingeist oder durch Fällung mit Aether erhält man sie amorph, durch Kochen mit stärkerem Weingeist verwandelt sie sich zum Theil in ein krystallinisches Pulver von derselben Zusammensetzung. Für das in weifsen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende, in Wasser schwer lösliche Kalisalz wurden die Formeln $C_{96}H_{81}O_{47}$, KO (bei 100°), $C_{96}H_{80}O_{46}$, KO (bei 117°), $C_{96}H_{79}O_{45}$, KO (bei 110° im Vacuo) und $C_{96}H_{78}O_{44}$, KO (bei 120° im Luftstrom) gefunden. Das Bleisalz ist ein weifser, amorpher

Bestandtheile der Samen von Aesculus Hippocastanum.

Bestandtheile der Samen von Aesculus Hippocastanum.

Niederschlag. Durch Einwirkung wässeriger Salzsäure in der Wärme spaltet sich die Aescinsäure nach der Gleichung $C_{96}H_{80}O_{46} + 6\,HO = 2\,C_{12}H_{12}O_{12} + C_{72}H_{62}O_{28}$ in Zucker und in *Telaescin*, $C_{72}H_{62}O_{28}$, welches in seinen Eigenschaften dem Chinovabitter sehr nahe steht. (Bei verdünnterer Salzsäure wurde auch ein intermediäres Spaltungsproduct von der Formel $C_{84}H_{70}O_{36}$ oder $C_{84}H_{62}O_{28}$ erhalten.) Dieselben Körper entstehen auch bei gleicher Behandlung von Argyraescin oder Aphrodaescin. Versucht man die Spaltung des Argyraescins, Aphrodaescins oder der Aescinsäure durch wässerige Säuren unter Zusatz von Alkohol zu bewerkstelligen, so treten aufser Zucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ und Mannitan (?) $C_{12}H_{12}O_{10}$ dem Chinovabitter ähnliche, aber wechselnd zusammengesetzte intermediäre Substanzen auf, für welche Rochleder die Formeln $C_{68}H_{56}O_{20}$; $C_{60}H_{48}O_{16}$ und $C_{60}H_{50}O_{16}$ aufstellt. Leitet man in die siedende alkoholische Lösung der Aescinsäure oder besser des Telaescins so lange salzs. Gas, bis die gelbe Lösung roth geworden ist und grün fluorescirt, so ist die Spaltung vollständig. Durch Wasser wird alsdann ein als *Aescigenin* bezeichneter Körper ausgefällt, den man von harzartigen und färbenden Beimengungen durch Vermischen seiner Lösung in weingeistigem Kali mit Wasser, Behandeln des ausgewaschenen Niederschlags mit heifsem wässerigem Weingeist und Fällen der Lösung mit Wasser befreit. Das Aescigenin, $C_{48}H_{38}O_{8}$, ist ein weifses, nicht in Wasser, aber in Weingeist lösliches, undeutlich krystallinisches Pulver, welches sich in concentrirter Schwefelsäure bei Gegenwart von Zucker mit blutrother Farbe löst. Es hat die Zusammensetzung der Chinovasäure und der Choloïdinsäure. In Chloracetyl löst es sich unter Salzsäureentwickelung zu einer gelben, grün fluorescirenden Flüssigkeit, welche einen amorphen Rückstand läfst. Letzterer liefert in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt ein amorphes, fast weifses, bei 100° erweichendes Pulver, dessen Zusammen-

setzung der Formel $C_{56}H_{44}O_{14}$ (= $C_{48}H_{38}O_8$ + 2 $C_4H_4O_4$ — 2 HO) entspricht. Rochleder deutet noch an, daſs in den Samen der Roſskastanie gewöhnlich neben Aphrodaescin noch ein Körper in kleiner Menge vorhanden sei, welcher durch Alkalien unter Bildung von Valeriansäure (statt der Buttersäure) zerfällt.

H. Ludwig und A. Kromayer (1) beschreiben das nachstehende Verfahren zur Gewinnung des Lactucins. Frisches Lactucarium wird mit 1½ Th. heiſsem Wasser angerührt, nach vier Tagen abgepreſst und der ungelöste Rückstand, nach nochmaliger Behandlung mit wenig kaltem Wasser, fünfmal mit erneuten Wassermengen gekocht (wobei Lactucerin ungelöst bleibt) und die Auszüge auf das halbe Volum des angewendeten Materials verdampft. Die beim Stehen sich ausscheidende braune, terpentinartige Masse wird in heiſsem Wasser gelöst und die Lösung heiſs mit basisch-essigs. Blei gefällt. Das durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite farblose Filtrat liefert nach dem Verdampfen gelbliche Krystalle von Lactucin, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. Auch die von dem terpentinartigen Absatz getrennte Mutterlauge liefert bei gleicher Behandlung ebenfalls etwas Lactucin. Lactucin.

E. Ruge (2) hat den von Wittstein (3) in dem amerikanischem Ratanhiaextract aufgefundenen, für Tyrosin gehaltenen Körper näher untersucht. Derselbe ist homolog, nicht identisch mit dem Tyrosin. Ruge bezeichnet ihn mit dem Namen *Ratanhin*. Zu seiner Darstellung fällt man die Auflösung des (höchstens 1,26 pC. Ratanhin enthaltenden) Ratanhiaextracts mit Bleiessig und verdunstet Ratanhin.

(1) Arch. Pharm. [2] CXI, 1; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 447; Chem. Centr. 1863, 30. — (2) Vierteljahrsschr. d. naturforsch. Gesellsch. in Zürich VI, Heft 3. — (3) Jahresber. f. 1854, 656.

Ratanhin. das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat auf ein kleines Volum. Der nach 12stündigem Stehen gebildete Krystallbrei wird geprefst, gewaschen, in Ammoniak gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die erhaltenen Krystalle werden durch Pressen, Fällen der Lösung mit etwas Bleiessig und Behandeln des Filtrats in der Siedehitze mit Schwefelwasserstoff gereinigt. Das Ratanhin schiefst dann in grofsen kugelförmigen, aus zarten, weichen Nadeln bestehenden Krystalldrusen an, die zu einer verfilzten Masse eintrocknen. Die Analyse führte zu der Formel $C_{20}H_{13}NO_6$. Das Ratanhin bildet, wie das Tyrosin, leicht übersättigte Lösungen; 1 Th. löst sich in 125 Th. siedendem Wasser; nach 24stündigem Stehen bei 20° enthielt die Lösung auf 1 Th. Ratanhin 560 Th., nach 48 Stunden bei 14° 1350 Th. und nach 72 Stunden 1800 Th. Wasser. Von siedendem Weingeist erfordert es 2345 Th., bei 15° 9480 Th.; in absolutem Alkohol und in Aether ist es unlöslich. Durch Bleizucker, Bleiessig und essigs. Quecksilberoxyd (oder durch letzteres nach vorherigem Zusatz von Bleizucker) wird das Ratanhin nicht gefällt. Eine bei 15° gesättigte Lösung färbt sich beim Erhitzen mit einigen Tropfen von salpeters. Quecksilberoxyd rosenroth ohne Trübung und erst bei erneutem Zusatz des letzteren scheiden sich braunrothe Flocken ab. Eine Nitroverbindung läfst sich aus dem Ratanhin nicht darstellen. Versetzt man mit wenig Wasser angeriebenes Ratanhin tropfenweise mit verdünnter Salpetersäure und erwärmt, so färbt sich die siedende Flüssigkeit rosenroth, rubinroth und dann unter schwacher Gasentwickelung violett und tief indigblau durch Bildung von harzartigen Körpern. Selbst bei 50000facher Verdünnung ist diese Färbung noch deutlich wahrnehmbar. Bei mehr Salpetersäure tritt eine tiefer greifende Reaction ein. Durch salpetrige Säure färbt sich das mit Wasser befeuchtete Ratanhin rosenroth bis violettroth und bei mehr Wasser entsteht zuletzt eine

blaue oder grüne Lösung. Das Ratanhin verbindet sich, wie das Tyrosin, mit Mineralsäuren und fixen Alkalien; es zersetzt die kohlens. alkalischen Erden. Aus einer Lösung von Ratanhin in gesättigtem Barytwasser setzt sich beim Stehen ein Theil des ersteren unverändert ab, während die abfiltrirte schleimige Flüssigkeit Ratanhin und Baryt im Verhältnifs der Formel $C_{20}H_{11}Ba_2NO_6$ gelöst hält. Salzs. Ratanhin, $C_{20}H_{13}NO_6$, HCl, bildet beim freiwilligen Verdunsten farblose, sauer reagirende Prismen oder Blättchen, die durch Wasser und Weingeist unter Abscheidung von Ratanhin zersetzt werden. Die dunkelrothe, in der Wärme bereitete Lösung des Ratanhins in 5 Th. concentrirter Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser fast farblos und liefert dann, mit kohlens. Baryt neutralisirt, zuerst feine seideglänzende Nadeln des zweibasischen Salzes 2 BaO, $C_{20}H_{11}NO_4$, $S_2O_6 + 5$ HO. Die Mutterlauge trocknet zu einer amorphen Masse ein, welche im Wesentlichen aus dem Salz BaO, $C_{20}H_{12}NO_5$, $S_2O_6 + 5$ HO besteht. Die aus letzterem Salz durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene einbasische Ratanhinschwefelsäure, HO, $C_{20}H_{12}NO_5$, $S_2O_6 + 2$ HO, krystallisirt aus absolutem Alkohol in grofsen farblosen, quadratischen Tafeln. Beide Säuren wie ihre Barytsalze verhalten sich gegen Eisenchlorid der Tyrosinschwefelsäure ähnlich, sofern damit eine prachtvoll violette Färbung entsteht.

Die violette Lösung des Hämatins (Hämatoxylins ?) in Ammoniak entfärbt sich, nach Schützenberger und Paraf (2), bei 48stündigem Erhitzen auf 100° in einer luftfreien Röhre. Es entsteht nach und nach ein Brei von farblosem *Hämatinamid*, welches sich an der Luft unter Sauerstoffaufnahme rasch violett färbt, nur wenig in Wasser, aber in Alkohol, Aether und in Salzsäure löst Hämatin.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 42.

und aus letzterer durch Ammoniak in weifsen Flocken gefällt wird.

Alizarin. Die violettrothe Lösung des Alizarins in Ammoniak wird nach Schützenberger und A. Paraf (1) bei gewöhnlicher Temperatur in 2 Monaten, bei 100° in 48 Stunden blau und giebt dann mit Salzsäure einen violetten, mit Kali Ammoniak entwickelnden Niederschlag von der Formel $C_{40}H_{15}NO_{12}$. Andere Analysen entsprachen der Formel $C_{80}H_{33}N_3O_{24}$. Schützenberger und Paraf bezeichnen diesen Körper als *Alizarinamid* (Alizarin = $C_{40}H_{12}O_{12}$); er ist feucht violettroth, trocken fast schwarz, an der Luft unveränderlich, in kaltem Wasser kaum löslich; die röthlich-violette, alkoholische Lösung setzt ihn bei freiwilliger Verdunstung als krystallinisches Pulver ab.

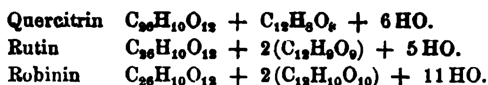
Rutin. C. Zwenger und F. Dronke (2) haben das von Weifs in der Gartenraute und später von Rochleder und Hlasiwetz auch in den Blüthenknospen von *Capparis spinosa* L. aufgefundene Rutin (Bornträger's Rutinsäure) (3), einer genaueren Untersuchung unterworfen (4). Hlasiwetz (5) beobachtete die Spaltung des Rutins durch Säuren in Quercetin und in Zucker und betrachtete demgemäfs dasselbe als identisch mit Quercitrin. Nach

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 40. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 145; im Ausz. Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 496; Chem. Centr. 1862, 766. — (3) Ann. Ch. Pharm. LIII, 385. — (4) Das Rutin (oder Quercitrin) findet sich aufserdem nach Rochleder (Jahresber. f. 1859, 522) in den Blättern und Blüthen der Rofskastanie; nach Schunck (Jahresber. f. 1859, 527) im Buchwaizen; nach Wagner (Jahresber. f. 1859, 585) im Hopfen; nach Bolley (Jahresber. f. 1861, 708) im Sanddorn; nach Stein wahrscheinlich in den Blüthen von *Leucojum vernum*, *Acer pseudo-platanus* und *Cornus mascula*, sowie in der Haut des *Agaricus ochraceus*. In den Blüthenknospen der *Sophora japonica* wurde es von Stein schon 1853 nachgewiesen und Th. Martius (Arch. Pharm. [2] CX, 231) empfiehlt neuerdings dieselben (das Waifa oder die chinesischen Gelbbeeren) als bestes Material zur Darstellung des Rutins (vgl. Jahresber. f. 1853, 553). — (5) Jahresber. f. 1855, 698; f. 1859, 524.

Zwenger und Dronke erhält man zwar aus der Gartenraute wie aus den Cappern denselben Stoff, das Rutin; dieses ist aber nur nahe verwandt, nicht identisch mit Quercitrin oder mit Robinin. Der stark verdampfte Auszug der Gartenraute mit Essig scheidet erst beim längeren Stehen krystallinisches Rutin ab, welches von einem harzartigen grünen Körper nur dadurch leicht befreit werden kann, dafs man es zuerst wiederholt umkrystallisirt und dann die weingeistige, mit Essigsäure versetzte und dann filtrirte Lösung mit neutralem essigs. Bleioxyd ausfällt und das in Lösung bleibende Rutinbleioxyd mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das verdampfte Filtrat liefert Krystalle von Rutin, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser eine rein gelbe Farbe besitzen, denen aber ein dem Cumarin nahe verwandter Körper anhängt, der nur durch Behandlung mit Aether zu entziehen ist. Der verdampfte wässerige Auszug der Cappern liefert das Rutin zwar reiner, aber in wechselnder Menge. Das reine Rutin löst sich kaum in kaltem, leichter in siedendem Wasser mit blafsgelber Farbe, welche durch verdünnte Säuren verschwindet. Die erkaltende Lösung erstarrt, wenn sie gesättigt war, zu einem Brei von hellgelben, dem Robinin ähnlichen Nadeln, welche anfangs schwach adstringirend, später salzig schmecken. Die Lösung in Alkohol krystallisirt nur beim Verdunsten; in Aether ist das Rutin unlöslich. Die Analysen führten für das lufttrockene Rutin zu der Formel $C_{50}H_{28}O_{30} + 4HO + HO$. Es verliert bei 100° 1 Aeq. (1,4 bis 2,0 pC.), bei 150 bis 160° vier weitere Aeq. (5,6 bis 5,9 pC.) Wasser; über 190° schmilzt es zu einer zähen, amorph erstarrenden Flüssigkeit. Unter den Destillationsproducten findet sich Quercetin. Kupferoxydkali wird von dem Rutin nicht reducirt, wohl aber salpeters. Silber und Goldchlorid. Die Lösung in Alkalien ist gelb und wird an der Luft dunkler. Eisenchlorid erzeugt eine dunkelgrüne, Eisenchlorür eine braunrothe Färbung. Bleizucker

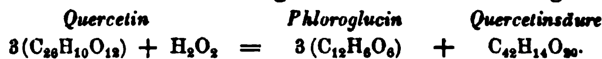
Rutin.

Rutin. giebt in einer weingeistigen Lösung einen orangegelben Niederschlag, der in wässeriger Lösung nur bei Ueberschufs des Fällungsmittels entsteht. Die Bleiverbindung hat keine constante Zusammensetzung. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt das Rutin (wie das Quercitrin und Robinin) in Quercetin, $C_{26}H_{10}O_{12}$, und in unkrystallisirbaren Zucker, welcher schon in der Kälte Kupferoxydkali reducirt, mit Hefe nicht gährt, auf polarisirtes Licht nicht wirkt und mit Salpetersäure nur Oxalsäure liefert. Das (auf Kupferoxydkali stark reducirend wirkende) aus der verdünnten Lösung sich ziemlich vollständig ausscheidende Quercetin beträgt 43 pC. von dem Gewicht des Rutins. Die Beziehung des Rutins zu Quercitrin und Robinin drücken Zwenger und Dronke durch die nachstehenden Formeln aus :



Quercitrin	$C_{26}H_{10}O_{12} + C_{12}H_8O_8 + 6HO$.
Rutin	$C_{26}H_{10}O_{12} + 2(C_{12}H_9O_9) + 5HO$.
Robinin	$C_{26}H_{10}O_{12} + 2(C_{12}H_{10}O_{10}) + 11HO$.

Für die Zersetzung des Quercetins durch Kali in Phloroglucin und Quercetinsäure geben sie die Gleichung :



$$\underset{Quercetin}{3(C_{26}H_{10}O_{12})} + H_2O_2 = \underset{Phloroglucin}{3(C_{12}H_6O_6)} + \underset{Quercetinsäure}{C_{42}H_{14}O_{20}}.$$

W. Stein (1) schlägt vor, das Rutin wegen seines verbreiteteren Vorkommens *Phytomelin* (Pflanzengelb) oder kürzer *Melin* zu nennen; auch er findet, wie Zwenger und Dronke, dafs das Rutin mit dem Quercitrin nicht identisch ist. Zur Darstellung des Rutins verdampft Stein den heifsen alkoholischen Auszug der chinesischen Gelbbeeren unter Zusatz von Wasser. Das abgeschiedene

(1) J. pr. Chem. LXXXV, 351; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 359; Chem. Centr. 1862, 369; im Ausz. Rép. chim. pure V, 108; J. pharm. [3] XLII, 164; Arch. Pharm. [2] CXII, 97 (wo H. Ludwig das Rutin als $C_{36}H_{20}O_{20}$, das Quercitrin als $C_{36}H_{20}O_{20}$ betrachtet (vgl. S. 500). Hlasiwetz (Chem. Centr. 1862, 449) macht darauf aufmerksam, dafs nach einer früheren Beobachtung Stein's das Rutin, aus Essigsäure krystallisirt, die Zusammensetzung des Quercitrins habe.

(etwa 11 pC. der Beeren betragende) rohe Rutin wird in der Siedehitze partiell mit Bleioxydhydrat gefällt, bis der Niederschlag nicht mehr bräunlich, sondern rein gelb ist. Die letzte Fällung wird bei Gegenwart von Weingeist durch Schwefelwasserstoff zersetzt und aus dem verdampften Filtrat das Rutin durch Wasser gefällt. Das Rutin krystallisirt nach Stein in ganz dünnen, weichen, blafs strohgelben, mikroscopischen Nadeln, welche kaum auf polarisirtes Licht wirken. Es schmeckt nur in alkoholischer Lösung bitter, löst sich in 14,4 Th. siedendem und in 358,9 Th. kaltem Alkohol, in 185 Th. kochendem und in 10941 Th. kaltem Wasser; die alkoholische Lösung färbt sich mit einem Tropfen Bleizuckerlösung schön goldgelb. Es zersetzt in der Wärme kohlens. Natron und Ferridcyankalium unter Entwickelung von Kohlensäure oder Blausäure. Das Quercitrin bildet dagegen dickere und härtere Krystalle, welche im polarisirten Licht schöne Farbenerscheinungen zeigen; es ist tiefer gelb, schmeckt auch in heifser wässeriger Lösung bitter und löst sich in 3,9 Th. kochendem und 23,3 Th. kaltem absolutem Alkohol, in 143,3 Th. kochendem und in 2485 Th. kaltem Wasser; die weingeistige Lösung färbt sich mit Bleizucker hochorange. Für das Rutin berechnet Stein die Formel $C_{18}H_{12}O_{12}$, für Quercitrin $C_{18}H_{10}O_{10}$ (1). Letzteres hat die von Anderson (2) für das Morindin gefundene Zusammensetzung. Das aus Rutin wie aus Quercitrin durch Einwirkung von Säuren und namentlich in alkoholischer Lösung leicht sich bildende Quercetin (Stein's Meletin) bildet gelbe, auf polarisirtes Licht wirkende, stark bitter schmeckende Krystalle, welche über 200° ohne Schmelzung sich zersetzen. Es löst sich in 18,2 Th. kochendem und in 229,2 Th. kaltem absolutem Rutin.

(1) Die Analyse des Quercitrins ergab jedoch für zwei als reiner betrachtete Proben einen um etwa 1 pC. höheren Kohlenstoffgehalt, als die Formel $C_{18}H_{10}O_{10}$ verlangt. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 748.

Alkohol, reducirt, wie Zucker, alkalische Kupferlösung und verwandelt sich bei längerer Behandlung mit Säuren, unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure und etwas Kohlensäure, in ein braunes, der Ulminsäure ähnliches Zersetzungsproduct. 100 Th. Rutin lieferten 77,1 bis 78,8 Th. Quercetin. — Das Rutin bildet mit Natron in alkoholischer Lösung eine granatrothe, leicht veränderliche Verbindung; mit Natriumamalgam entsteht ein rother, dem Carthamin verwandter Körper, das *Paracarthamin*, welches durch Alkalien und Bleizucker grün, mit Säuren wieder roth wird. Als mit Rutin und Quercitrin verwandte Körper betrachtet Stein den Farbstoff des Strohes und des gelben Schleimpilzes (*Aethalium flavum*).

Quercetin. Eine ammoniakalische Lösung von Quercetin läfst, nach Schützenberger und Paraf (1), nach zweimonatlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur auf Zusatz von Salzsäure unverändertes Quercetin fallen; Ammoniak erzeugt aber in dem sauren Filtrat einen orangegelben, an der Luft sehr veränderlichen Niederschlag. Derselbe Körper, das *Quercetinamid*, bildet sich bei 145 bis 150° schon in 12 Stunden, aber weniger rein. Es ist eine braune, amorphe, nur wenig in Wasser, aber in Alkohol, Aether, Salzsäure und auch in überschüssigem Ammoniak lösliche Substanz von veränderlicher Zusammensetzung.

H. Ludwig (2) ist der Ansicht, das Quercitrin (Stein's Quercimelin) habe die Formel $C_{36}H_{20}O_{20}$ und die davon verschiedene Rutinsäure (Stein's Melin) sei $C_{36}H_{24}O_{24}$. Beide können durch Aufnahme oder Abgabe von 4 HO in einander übergehen. Die Rutinsäure spalte sich beim Kochen mit Säuren nach der Gleichung: $C_{36}H_{24}O_{24} + O_2 = C_{12}H_{12}O_{12} + C_{24}H_{10}O_{12} + 2HO$ unter Aufnahme von Sauerstoff (?) in Zucker und in Quercetin

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 41. — (2) Arch. Pharm. [2] CXII, 97.

(Meletin). Der Sauerstoff stamme beim Erhitzen in offenen Gefäfsen aus der Luft, oder im Wasserstoffstrom aus einem Theil der dabei in Melulminsäure übergehenden Rutinsäure.

Delffs (1) schliefst aus von Ihm angestellten Versuchen, dafs die krystallinischen Ablagerungen im Gelbholze nur aus Morin bestehen und dafs die Moringerbsäure Wagner's nur mit Farbstoff verunreinigtes Morin sei. Für letzteres stellt Er vorläufig die Formel $C_{14}H_7O_8$ auf. Morin und Moringerbsäure.

R. Wagner (2) hält die Verschiedenheit des Morins und der Moringerbsäure aufrecht, sofern das von Ihm beschriebene Morin in Wasser sehr schwer löslich und farblos sei, sich mit Eisenchlorid granatroth, mit Alkalien gelb färbe und mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung gebe; während die in Wasser leicht lösliche, den Hauptbestandtheil der Ablagerungen im Gelbholze bildende Moringerbsäure durch Leim gefällt werde, mit Eisenchlorid sich schwarz färbe und mit concentrirter Schwefelsäure die der Rufierythrinsäure ähnliche Rufimorsäure liefere.

H. Hlasiwetz (3) theilt vorläufig mit, dafs aus Morin wie aus Quercetin durch Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung mit Leichtigkeit Phloroglucin neben einem anderen Körper entstehe. Das aus Quercetin neben Phloroglucin sich bildende Zersetzungsproduct ist verschieden von Stein's Paracarthamin.

M. Schulze (4) hat die Veränderungen, welche keimende Samen einiger Phanerogamen in der Zusammen- Keimprocefs.

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 143; Chem. Centr. 1862, 284. — (2) Chem. Centr. 1862, 399. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 358; Chem. Centr. 1863, 272. — (4) J. pr. Chem. LXXXVII, 129.

Keimprocefs. setzung eines abgeschlossenen Luftvolums bewirken, mit vieler Sorgfalt und Umsicht untersucht. Er fand, im Widerspruch mit einer Angabe Becquerel's und Boussingault's, dafs sich in keimenden Samen von *Lepidium sativum*, von *Leguminosen* und *Gramineen* keine freie Säure bildet, dafs sie im Gegentheil öfter eine schwach basische Reaction annehmen in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Knop und (an Wurzeln) von Stohmann. Beim Keimen der Samen von *Lepidium sativum* erzeugte sich eine Spur Bittermandelöl; das Auftreten von Alkohol war bei keinem keimenden Samen nachweisbar. Die (anfangs völlig normale) Luft, in welcher verschiedene Samen bei etwa 30° so lange (im Mittel 12 Tage) keimten, bis das Würzelchen etwa 1/2 Zoll lang und die Kotyledonen eben sichtbar waren, zeigte nachstehende Zusammensetzung in 100 Th. Es trat während des Keimens eine Vergröfserung des Luftvolums ein :

	Lepidium sativum :					
	1.	*2.*	*3.*	*4.*	*5.*	*6.*
Kohlensäure	26,79	12,99	33,55	36,09	33,05	38,59
Sauerstoff	0,50	14,01	5,01	0,93	3,86	1,12
Wasserstoff	1,53	0,75	1,35	1,87	1,58	0,66
Stickstoff	71,16	72,26	60,08	60,24	61,51	59,63.

Schwefelwasserstoff oder ein Kohlenwasserstoff war in der Luft nicht nachzuweisen. Luft, welche unter sonst gleichen Umständen 22 Tage lang mit zerquetschten Kressesamen und Wasser in Berührung war, zeigte keine Vermehrung, sondern eine Verminderung des Volums; sie enthält dann keinen Wasserstoff (auch kein Ammoniak), sondern nur Kohlensäure, Stickstoff und eine kleinere Menge Sauerstoff, als die normale. — Luft über keimenden Samen von *Lupinus albus* und *Vicia faba* zeigte nach 12 Tagen folgende Zusammensetzung :

	Lupinus albus :				*Vicia faba* :
	1.	*2.*	*3.*	*4.*	
Kohlensäure	45,72	59,35	51,52	30,70	74,33
Sauerstoff	0,48	—	0,63	0,70	0,10
Wasserstoff	28,08	0,97	1,01	37,56	6,58
Stickstoff	25,72	39,68	56,83	31,03	18,99.

Auch hier zeigte sich eine Vergröfserung des ursprünglichen Luftvolums, deren verschiedener Betrag sich auf die verschiedene Zahl der wirklich gekeimten Samen zurückführen läfst. Die beträchtlichen Schwankungen im Wasserstoffgehalt lassen sich nicht in dieser Weise erklären. Beim Keimen von Kressesamen in reinem kohlens. Gas ergab die Luft (nach Absorption der Kohlensäure) einen Gehalt von 62,4; 65,9 und 60,2 VolumpC. Wasserstoff; der Rest war Stickstoff; ähnliche Resultate wurden beim (nur unvollständig eintretenden) Keimen von mit Chlorwasser befeuchteten Samen in Kohlensäure erhalten, während gequetschte Samen nur reinen Stickstoff ergaben. Schulze schliefst hieraus, dafs das erste Stadium des Keimprocesses (die Periode, in der von einer Neubildung der Zellen noch nichts zu bemerken ist, sondern nur der bereits im Samen liegende fertige Keim die Hüllen sprengt und sich mit dem Würzelchen gerade nach unten richtet) durch eine Zersetzung der stickstoffhaltigen Bestandtheile eingeleitet werde. Bei dieser Zersetzung werden nach rein endosmotischen Gesetzen Wasser und Sauerstoff aufgenommen und Stickstoff und Kohlensäure, viel später erst Wasserstoff entwickelt. Bei der ohne Keimung vor sich gehenden Zersetzung der Samen wird ebenfalls (aber weniger) Kohlensäure und Stickstoff frei, nie aber Wasserstoff. Im zweiten Stadium des Keimprocesses (von der ersten sichtbaren Zellbildung an bis zur Entwickelung der ersten Laubblätter) scheinen nach den Versuchen von Schulze dieselben Processe, wie im ersten Stadium, vor sich zu gehen, d. h. erneuerte Ausgabe von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure mit bedeutender Vermehrung der letzteren. Erst mit der Bildung der grünen Theile beginnt die Aufnahme der Kohlensäure und die Abscheidung des Sauerstoffs.

Keimprocefs.

W. Knop (1) hat Versuche angestellt über die Vor-

(1) Chem. Centr. 1862, 257; im Ausz. Rép. chim. appliquée IV, 249.

Keimprocefs. gänge beim Keimen der Pflanzen unter normalen und abnormen Umständen. Er beobachtete, dafs von gesunden Samen von Getreidearten beim Keimen zwischen Quarzsand oder Glasperlen nur ein kleiner Theil aufgeht und dafs dann die aufgegangenen jungen Pflanzen bald gelb werden und, auch beim Begiefsen mit neutralen (salpetersäurehaltigen) Salzlösungen, kein gesundes Grün erlangen und absterben. Die Ursache dieses Erkrankens findet Knop in dem Umstand, dafs einerseits beim Keimungsprocefs (der im Frühjahr bei 10 bis 15° besser von statten geht, als im Sommer bei 15 bis 25°) durch Fäulnifs von Eiweifskörpern etwas Ammoniak entstehe und dafs anderseits, wie diefs auch Stohmann beobachtete, die Wurzeln einer Pflanze in Lösungen, welche salpeters. Salze enthalten, eine alkalische Reaction hervorrufen. Jede alkalische Lösung, die von einer Pflanze aufgesogen wird, ändert die grüne Farbe der Blätter in gelb um und die Pflanze erkrankt damit. Der Saft der gesunden Wurzelfaser oder des grünen Blatts zeigt eine, wenn auch schwach saure Reaction; der gesund keimende Samen ist öfter ganz neutral; der Samen, aus welchem die jungen Pflanzen gelb statt grün hervortreten, reagirt stets mehr oder weniger alkalisch. Läfst man die Pflanze, wie diefs Knop durch vergleichende Versuche zeigt, in einem Boden sich entwickeln, in welchem die freiwerdende Base durch richtig bemessenen Zusatz einer Säure stets hinweggenommen wird, so treten die oben erwähnten krankhaften Erscheinungen nicht ein, oder sie verschwinden nach kurzer Zeit.

Gasaustausch bei Pflanzen. Boussingault (1) hat das Verfahren und die Versuche ausführlich beschrieben, durch welche Er, wie schon im Jahresbericht für 1861, 733 mitgetheilt wurde, zu ermitteln suchte, ob während der Zersetzung der Kohlen-

(1) Ann. chim. phys. [3] LXVI, 295; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 273.

säure durch die Blätter eine Abscheidung von Stickstoff stattfindet und in welchem Verhältnifs das Volum der zersetzten Kohlensäure zum Volum des freiwerdenden Sauerstoffs steht. Als wesentlichstes Resultat der umfangreichen Untersuchung ist hervorzuheben, dafs während der Zersetzung der Kohlensäure durch die grünen Theile der Vegetabilien weder eine Absorption noch eine Ausscheidung von Stickstoff statt hat und dafs, wenn das Volum dieses Gases vor und nach der Einwirkung des Sonnenlichts auf eine und dieselbe Pflanze bei immerhin sehr geringer Differenz nicht völlig dasselbe blieb, diefs dem Umstande zu zuschreiben ist, dafs der Luft, welche den Blättern nach ihrer Bestrahlung durch die Sonne entnommen wird, eine sehr kleine Menge (auf 116,6 CC. Stickstoff etwa 4,8 CC.) von verbrennlichem Gas (Kohlenoxyd und Sumpfgas) beigemengt ist.

Einflufs organischer Verbindungen auf Pflanzenentwickelung.

G. Ville (1) hat sich durch eine Reihe von Versuchen überzeugt, dafs in einem mit den nöthigen Mineralsubstanzen versetzten Boden von geglühtem Sand Methyl- und Aethylamin (als salzs. Salze) so wie Harnstoff eine eben so günstige Wirkung auf die Entwickelung einer Pflanze ausüben, wie salzs. Ammoniak. Dagegen zeigte Aethylharnstoff eher eine schädliche als günstige Einwirkung. Die Keimung verlief zwar in diesem Fall wie gewöhnlich; sobald aber die jungen Pflanzen Blätter trieben, wurden sie vom Rande nach innen bleich, trocken und starben dann ab.

Fettbildung der Oliven.

S. de Luca (2) hat Weiteres (3) über die Bildung des Fetts und des Mannits in den Oliven mitgetheilt. Der sich zuerst entwickelnde Kern der Olive nimmt rasch an Volum und Gewicht zu und erst wenn derselbe nahezu

(1) Compt. rend. LV, 32; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 799. — (2) Compt. rend. LV, 470, 506; Instit. 1862, 303, 312; J. pharm. [3] XLII, 493, 496; im Ausz. Rép. chim. pure V, 48. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 739.

das Maximum der Entwickelung erreicht hat, ist das Gewicht des Marks dem des Kerns gleich. Von da an nimmt nur das Mark an Gewicht zu. Die grüne chlorophyllähnliche Substanz der Blätter und Früchte des Olivenbaums ist stets begleitet von Mannit, der sich in allen Theilen des Baums findet. Die Blätter enthalten anfangs wenig Mannit; er vermehrt sich dann, nimmt aber während der Blüthezeit wieder ab und verschwindet ganz, wenn die Blätter gelb werden und abfallen. Auch in den Blüthen findet sich eine reichliche Menge Mannit, die nach der Befruchtung abfallenden enthalten aber keine Spur davon. Die kaum gebildeten Oliven sind reich daran; derselbe nimmt aber mit der Entwickelung der Früchte ab und in den reifen, nicht mehr grünen, aber das Maximum von Oel enthaltenden Oliven fehlt er gänzlich. Stets ist der Mannit begleitet von Chlorophyll, welches auch mit ihm wieder verschwindet.

Tinkawan. In einem aus Indien unter dem Namen Minjac-Tankawan oder Tinkawan in den Handel kommenden festen Pflanzenfett, welches aus den Früchten eines in Borneo und Sumatra wachsenden Baumes gewonnen wird, fand E. Ruge (1) in dem in kaltem Weingeist löslichen Theil freie Säuren (Stearinsäure, Palmitinsäure und Spuren einer flüchtigen fetten Säure); der die Hauptmasse des Fetts bildende, in kaltem Weingeist unlösliche Antheil enthielt, wie die Cacaobutter, an Glycerin gebunden Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure.

Wachs der Myrica cerifera. G. E. Moore (2) fand in dem bei 47 bis 49° schmelzenden, zu $^4/_5$ in siedendem Weingeist löslichen, durch Auskochen der Beeren von *Myrica cerifera* erhaltenen Wachs viel freie Palmitinsäure, $C_{32}H_{32}O_4$ und wenig

(1) Vierteljahrsschr. der naturhistor. Gesellschaft in Zürich VI, Heft 3. — (2) Sill. Am. J. [4] XXXIII, 313; J. pharm. [3] XLI, 456; Rép. chim. appliquée IV, 158; Chem. Centr. 1862, 779; J. pr. Chem. LXXXVIII, 301; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 270.

Laurinsäure, $C_{24}H_{24}O_4$. Den in heifsem Weingeist unlöslichen, aber aus Aether krystallisirbaren Theil betrachtet Er als Palmitin.

Cholesterin in Pflanzen.

Beim Verdampfen des alkoholischen Auszugs von hartgekochtem Eigelb, Gehirnmasse, Krystalllinsen und anderen thierischen Geweben erhält man eine fettige, hygroscopische Extractmasse, welche unter dem Mikroscop (bei etwa 280facher Vergröfserung) ein eigenthümliches Verhalten gegen Wasser oder Zuckerwasser zeigt. Die Masse quillt dabei in schönen Formen auf; sie bildet Schlingen, Spiralfäden oder Fäden mit kolbigen oder ovalen Anschwellungen u. s. w. von characteristischer Zeichnung. Virchow, der diese Formen zuerst beschrieb, gab der Substanz, aus welcher sich dieselben bei Berührung mit Wasser entwickeln, den Namen *Myelin* oder *Markstoff*. Nach Beneke (1) findet sich dieses Myelin nicht nur im niederen Thierreich (z. B. bei *Helix pomatia*), sondern auch im Pflanzenreich, im jungen Pflanzengrün, in den einzelnen Blüthentheilen, in den Samen, am reichlichsten in den Saaterbsen und zwar stets begleitet von Cholesterin. Zur Gewinnung des Cholesterins digerirt man 5 Pfd. zerriebene Erbsen mit dem gleichen Gewicht Alkohol von 94 pC. bei 36 bis 40° und verdampft den nach 24 bis 36 Stunden abfiltrirten Auszug. Das braungelbe, klebrige Extract (welches mit Zuckerwasser die Myelinformen entwickelt) wird in etwa 400 CC. Wasser gelöst und die Lösung einige Stunden mit etwa 1 Pfd. Bleiglätte gekocht, bis die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist. Der Bleiniederschlag wird nun nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit zuerst mit kaltem, dann mit kochendem Alkohol ausgezogen und der Auszug durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Das Filtrat liefert

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 249; Chem. Centr. 1862, 818; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 568; Rép. chim. pure IV, 471.

beim Stehen in der Kälte Krystalle von Cholesterin, dessen Menge sich beim Verdampfen noch vermehrt. Den nicht auskrystallisirenden Rest des Cholesterins gewinnt man durch völliges Verdampfen des Alkohols und Kochen der wässerigen Lösung des Rückstandes mit Barytwasser. Die sich hierbei abscheidende flockige Barytverbindung wird mit Alkohol gekocht und das durch verdünnte Schwefelsäure vom Baryt befreite Filtrat der Krystallisation überlassen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet das so gewonnene Cholesterin seideglänzende Schuppen von dem Schmelzpunkt (136 bis 137°) und der (von Kolbe ermittelten) Zusammensetzung des thierischen Cholesterins. 5 Pfd. Erbsen gaben 1,5 Grm. Beneke erwähnt noch, dafs auch das Olivenöl Cholesterin enthalte.

Physiologische Bedeutung von Pflanzenstoffen.

A. Wigand hat Beobachtungen und Betrachtungen über die physiologische Bedeutung des Gerbstoffes und der Pflanzenfarben (1), über das Verhalten der Zellenmembran zu den Pigmenten (2) und über den Sitz der Chinaalkaloïde (3) veröffentlicht.

Unorganische Bestandtheile der Pflanzen.

A. Terreil (4) weist nach, dafs der wässerige Auszug einer Pflanze stets eine merkliche Menge Phosphorsäure und gleichzeitig Kalk, Magnesia und Eisenoxyd enthält. So giebt eine Malveninfusion, ein Queckendecoct oder der Auszug einiger anderen Arzneipflanzen auf Zusatz von Ammoniak nach 24 Stunden einen Niederschlag von (eisenoxydhaltiger) phosphors. Ammoniakmagnesia und das Filtrat wird von Neuem durch ein Magnesiasalz gefällt. In dem bei 40° bereiteten wässerigen Auszug von Brod oder Mehl entsteht durch Ammoniak auch eine Fällung von phosphors. Kalk. Der Aufgufs von Brombeerblättern giebt mit Ammoniak einen rothgelben,

(1) Botanische Zeitung 1862, 121. — (2) Daselbst 129. — (3) Daselbst 137. — (4) Compt. rend. LIV, 1072; Bull. soc. chim. 1862, 56; J. pharm. [3] XLII, 30; J. pr. Chem. LXXXIX, 255.

an der Luft braun werdenden Niederschlag des Kalksalzes einer organischen Säure und aus dem Filtrat läfst sich durch ein Magnesiasalz eine reichliche Menge Phosphorsäure fällen. Aus den Blüthen der Malve gehen, bei einem Aschengehalt von 12,9 pC., 1,2 pC. Phosphorsäure in den Aufgufs über; die mit Wasser erschöpften Blüthen liefern dann nur noch 9,3 pC. Asche mit 0,5 pC. Phosphorsäure.

G. C. Wittstein (1) hat die Aschen verschiedener Pflanzen und den Boden, auf welchem dieselben wuchsen, untersucht mit nachstehendem Resultat:

Cladonia rangiferina.

1. *Cladonia rangiferina*, auf Diluvialkies (Quarzkies und Sand) von der Riefs bei Passau. Der Aschengehalt der bei 160° getrockneten Flechte betrug 1,18 pC. *A.* Zusammensetzung der Asche, *B.* des Diluvialkieses nach dem Auslesen gröfserer Quarzstücke.

	NaCl	KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
A.	0,325	9,218	0,811	10,589	1,564	1,805	0,197	1,420	2,725	67,938	3,363	99,955
B.		0,38		Spur		7,50	4,38			87,74		100,00.

2. *Cladonia rangiferina*, auf Syenit vom Frauenberge bei Grafenau im bayerischen Walde. Aschengehalt 1,325 pC. — *A.* Asche, *B.* Syenit *C.* und *D.* Verwitterungsproducte dieses Syenits nach dem Glühen.

	NaCl	NaO	KO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
A.	0,171	2,480	6,900	10,962	1,267	1,694	1,754	1,114	3,952	65,720	3,962	99,976.

	KO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_3	Summe
B.	4,13	2,78	0,58	10,14	9,98	72,20	99,81
C.	7,23	3,01	0,86	16,20	4,00	68,60	99,90
D.	6,70	1,48	0,02	15,68	6,87	69,24	99,99.

3. *Cladonia rangiferina*, aus dem Königsdorfer Filz am Wege von Sterz nach Moosaurach in Oberbayern. Aschengehalt 0,905 pC. Gewachsen auf einem Torfboden, der 87,75 pC. organische Substanz, 4,25 pC. Aschenbestandtheile und 8 pC. Wasser enthielt. *A.* Asche der Flechte, *B.* Asche des Torfbodens.

(1) Arch. Pharm. [2] CXI, 14.

	NaCl	NaO	KO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
A.	0,864	2,842	5,533	31,120	0,225	1,948	1,582	0,703	2,638	3,138	40,854	8,436	99,882
B.	0,465	0,273		34,909	0,319	6,682	6,801	0,314	2,111	0,012	33,906	14,145	99,937.

Variolaria dealbata.

4. *Variolaria dealbata*, auf Syenit von der Bärensteinleithe bei Grafenau im bayerischen Walde; nur unvollständig von der Unterlage befreit. Aschengehalt 18,20 pC. *A.* Asche der Flechte, *B.* Syenit, auf welchem letztere gewachsen nach dem Glühen, *C.* Asche des von diesem Syenit herrührenden Humus, vor dem Glühen 2,5 pC. Wasser und 6,9 organische Materie enthaltend.

	NaCl	NaO	KO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
A.	0,215	0,416	1,775	10,303	1,571	7,495	6,961	2,154	0,055	65,462	3,560	99,967
B.	—	—	7,40	2,80	1,30	13,75	6,25	—	—	68,26	—	99,76
C.	—	—	0,40	1,80	2,80	14,40	15,60	—	—	64,90	—	99,90

Usnea barbata.

5. *Usnea barbata*, von Fichten bei Grafenau im bayerischen Walde. Aschengehalt 1,426 pC.

NaCl	$\left.\begin{matrix}K\\Na\end{matrix}\right\}O$	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
1,595	20,086	30,093	7,009	1,658	1,037	5,475	1,819	10,089	13,263	7,714	99,783

Gyrophora pustulata.

6. *Gyrophora pustulata*, auf Syenit vom Veitsberge im bayerischen Walde. Aschengehalt 3 pC.

NaCl	NaO	KO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
0,635	0,208	12,020	5,643	2,692	4,069	2,429	Spur	1,717	8,578	59,615	2,807	99,918

Cetraria islandica.

7. *Cetraria islandica*, auf Gneus vom Gipfel des Arber im bayerischen Walde. Aschengehalt 0,8 pC. *A.* Asche der Pflanze; *B.* Asche des Moderbodens, auf welchem sie wuchs; letzterer enthielt 62,4 pC. Pflanzenfaser, 22,6 pC. in Kali löslicher Huminsubstanz und 15 pC. Asche.

	NaCl	NaO	KO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
A.	0,897	4,153	13,263	13,740	3,884	4,348	2,662	0,870	5,680	43,225	7,156	99,878
	KCl											
B.	0,860	—	1,995	0,081	0,014	6,253	6,941	Spur	Spur	82,840	1,477	99,961

Sphagnum cuspidatum.

8. *Sphagnum cuspidatum*, vom Königsdorfer Filz in Oberbayern. Aschengehalt 2,014 pC.

NaCl	NaO	KO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
4,963	6,366	4,890	14,063	3,021	2,843	10,345	3,159	2,788	39,922	6,971	99,322

Betula alba.

9. *Betula alba*, aus dem bayerischen Walde. *A.* Asche des Holzes (bei 100° getr. 0,864 pC. betragend), *B.* Asche der Blätter (3,985 pC. betragend), *C.* geglühter Unter-

grund der Birke (vor dem Glühen 6,6 pC. Wasser enthaltend).

	NaCl	NaO	KO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
A.	0,255	1,100	8,656	36,248	5,433	0,663	2,246	2,949	0,973	3,992	12,296	25,224	99,965
B.	0,470	10,845	7,938	27,402	10,478	0,287	1,006	5,925	1,707	20,019	1,911	11,948	99,936
C.	0,362	Spur	2,405	0,309	0,749	18,732	9,338	0,859	0,017	0,023	67,146	—	99,940

10. *Fagus sylvatica*, aus dem bayerischen Walde. *A*. Asche des Holzes, 0,74 pC. betragend; *B*. Asche der Blätter, 4,3 pC. betragend; *C*. Geglühter Untergrund des Baums, nach Auslesung der Wurzelfasern und vor dem Glühen 11,5 pC. Wasser und organische Substanz enthaltend; *D*. Gneus, auf welchem dieser Untergrund ruht. Fagus sylvatica.

	NaCl	NaO	KO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
A.	0,207	0,723	12,186	41,098	3,010	0,508	0,495	1,568	0,364	3,036	3,369	33,858	99,972
B.	0,407	2,528	17,800	22,149	3,426	0,162	1,251	1,609	2,132	10,386	24,681	13,414	99,945
C.	0,744	3,814		1,090	0,582	25,897	13,898	1,410	0,029	0,070	52,364	—	99,898
D.	—	10,036		0,803	1,593	9,847	12,953	Spur	—	Spur	64,668	—	99,900

11. *Pinus Pumilio*, vom Blöckenstein im bayerischen Walde. *A*. Asche des Holzes, 0,284 pC. betragend; *B*. Asche der Rinde, 1,375 pC. betragend; *C*. Boden in unmittelbarer Nähe des Baums; *D*. Boden unter dem vorigen; *E*. steiniger Untergrund des letzteren. Pinus Pumilio.

	NaCl	NaO	KO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
A.	0,347	18,459	7,640	30,863	6,162	0,124	1,105	1,634	2,685	3,140	4,015	23,778	99,952
B.	0,524	1,371	3,400	39,870	1,622	0,240	1,253	—	2,978	1,793	11,157	35,720	99,928
										Wasser		Org. Subst.	
C.	—	0,156	0,988	0,070	0,068	3,256	0,735	Spur	Spur	8,00	36,573	50,010	99,894
D.	—	—	5,100	0,150	0,350	10,150	7,800	0,200	—	2,450	68,900	4,600	99,700
E.	—	5,451	3,021	0,312	0,440	4,743	7,821	1,025	—	—	77,167	—	99,980

Aufser den vorstehenden Analysen theilt Wittstein noch die von Ihm ermittelte Zusammensetzung verschiedener Bodenarten, so wie die Resultate von Versuchen mit zur Bestimmung der Menge verschiedener Salze (Chlorkalium, schwefels. Kali, phosphors. Natron und kiesels. Kali), welche diese Bodenarten einer wässerigen Lösung entziehen.

In der Asche des Bachwasserfadens (*Cladophora glomerata*), welche in einem mit Quellwasser gespeisten Bassin vegetirte, fand K. Petter (1), aufser etwas Jod : Cladophora glomerata.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 545.

$NaCl$	KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2	Summe
1,274	0,256	4,028	43,655	1,361	0,225	0,388	10,832	3,054	7,822	26,229	99,124

Die bei 110° getrocknete Pflanze enthält 15,6 pC. fertig gebildeten, in Essigsäure löslichen kohlens. Kalk; der Gesammtaschengehalt beträgt 23,15 pC.

Zostera marina. E. Baudrimont (1) hat die Asche von *Zostera marina*, einer an fast allen Seeküsten wachsenden, vielfach verwendeten Pflanze aus der Familie der Najadeen untersucht. Der Aschengehalt beträgt 23,28 pC.; die Asche selbst ist reich an Kalisalzen; sie enthält neben dem Jodkalium auch Spuren von Brom.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	$3CaO$ PO_5	CaO CO_2	CaO	CaO SO_3	MgO	KO SO_3	KCl	$NaCl$	KJ	Kohle	Summe
24,20	0,26	1,79	9,54	5,38	20,45	2,07	1,54	3,81	4,21	20,41	0,83	3,10	97,59

Runkelrübe. C. Eylerts (2) hat die Runkelrübe in verschiedenen Perioden des Wachsthums und mit besonderer Rücksicht auf ihre Verwerthung zur Zuckerfabrikation bezüglich des Gehalts an Eiweifs, Zucker (Trauben- und Rohrzucker), Holzfaser, Aschen- und Bodenbestandtheilen untersucht. Es dienten hierzu zwei Rübensorten, eine längliche, gelblichrothe, in München gezogene (*A*) und eine runde, weifse (s. g. Magdeburger), in Weyhenstephan gezogene (*B*) in je drei Auslesen, die Mitte Juli, Mitte September und Ende October vorgenommen wurden.

A. Rübe von München :

		100 Th. der frischen Rübe enthalten:					
	Spec. Gew. des Saftes	*Eiweifs*	Zucker *Rohrz.*	*Traubenz.*	*Holzfaser*	*Asche*	*Wasser*
I. Ausl.	1,033	0,59	3,93		4,46	1,08	89,20
II. Ausl.	1,049	0,40	3,50	0,25	3,15	0,91	90,00
III. Ausl.	1,050	0,30	10,52	3,46	1,66	2,54	81,20
B. Rübe von Weyhenstephan :							
I. Ausl.	1,025	0,48	4,29		3,17	0,87	90,80
II. Ausl.	1,068	0,40	5,34	0,21	1,55	0,67	89,80
III. Ausl.	1,090	0,22	4,60	2,17	1,37	1,47	86,90

(1) J. pharm. [3] XLII, 388. — (2) Arch. pharm. [2] CIX, 105; Vierteljahrschr. pr. Pharm. XI, 517; Chem. Centr. 1862, 154.

Die Analyse der Asche der Wurzeln (*W.*) und der Blätter (*Bl.*) beider Rübensorten nach der dritten Auslese, sowie des Bodens nach der ersten und dritten Auslese ergab die nachstehenden Resultate : Runkelrübe.

A. Rübe von München : Aschengehalt der bei 110° getrockneten Wurzeln 13,4 pC., der Blätter 20,86 pC.

	KO	NaO	NaCl	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	PO_5	SiO_3	SO_3	CO_2
W.	42,50	14,13	3,55	4,23	2,53	0,23	0,28	3,77	0,58	1,84	25,36
Bl.	12,17	22,53	4,72	18,61	8,81	0,81	0,12	7,10	1,47	3,72	19,06

B. Rübe von Weyhenstephan : Aschengehalt der bei 110° getrockneten Wurzeln 11,27 pC., der Blätter 15,57 pC.

	KO	NaO	NaCl	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	PO_5	SiO_3	SO_3	CO_2
W.	16,83	14,01	2,39	17,82	3,46	2,22	0,25	9,38	3,61	2,49	22,18
Bl.	6,49	15,81	6,15	12,04	6,18	1,38	1,99	4,31	14,65	2,59	27,45

Boden von München :

	KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	SiO_3	Org. Subst.	CO_2	HO
I. Ausl.	2,32		19,83	0,98	3,84	7,25	0,07	Sp.	32,95	13,63	15,58	3,50
III. Ausl.	—		19,92	1,39	3,96	7,46	0,29	Sp.	33,79	13,67	15,62	3,75

Boden von Weyhenstephan :

	KO	NaO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	PO_5	SiO_3	Org. Subst.	CO_2	HO
I. Ausl.	0,16	0,01	0,86	0,29	8,48	3,14	0,58	Sp.	76,67	7,50	—	2,18
III. Ausl.	0,08	0,01	0,27	0,43	9,85	2,93	0,36	Sp.	79,24	4,75	—	2,00

C. Bedall (1) hat einige Versuche angestellt zur Ermittelung der Eigenschaften und der Zusammensetzung des als *Kussin* bezeichneten wirksamen Bestandtheils der Blüthen von *Brayera anthelmintica* (2). Dasselbe ist ein weifses oder gelbliches, bei 193 bis 195° unter Zersetzung schmelzbares Pulver, welches sich mit saurer Reaction sehr leicht in Alkohol und Aether, nur wenig in Wasser und auch in Alkalien löst. Es ist kein Glucosid. Die Analyse entspricht der Formel $C_{26}H_{22}O_5$. Für eine durch Fällung mit Bleizucker in alkoholischer Lösung erhaltene Bleiverbindung berechnet Bedall die Formel $C_{26}H_{22}O_5$, PbO; eine zweite war weit ärmer, eine dritte weit reicher an Bleioxyd. Kussin.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 207; N. Jahrb. pr. Pharm. XVIII, 68; Chem. Centr. 1863, 124. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 587.

Samen von Feuillea cordifolia.

Nach Th. Peckolt (1) enthalten die Samen von *Feuillea cordifolia* Vell., einer brasilianischen Schlingpflanze, in 4000 Th. : fettes trocknendes Oel 1301,5, Feuillin 95,5, eine in farblosen Tafeln krystallisirbare Substanz 2,1, krystallisirbare Fettsäure 57,0, rothes Harz 62,0, braunes Harz 20,4, gummiartige Substanz und eisengrünenden Gerbstoff 22,1, Glucose 10,7. Das Feuillin wird als ein unkrystallisirbarer, bräunlich gefärbter, durch Bleiessig und Gerbsäure fällbarer Bitterstoff beschrieben.

Sem. coccognidii.

Th. Martius (2) erhielt aus 3 Pfd. Mezereumsamen (*Sem. coccognidii*) 20 bis 26 Unzen fettes, blasenziehendes Oel und etwa 2 Drachmen einer aus Alkohol in weifsen blumenkohlartigen Massen krystallisirenden, als „Stearopten" bezeichneten Substanz.

Solanum Lycopersicum.

In dem Safte der reifen Frucht von *Solanum Lycopersicum* fand J. B. Enz (3) Kali, Kalk und etwas Magnesia, verbunden mit Aepfelsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor, ferner dextrinartiges Gummi, Eiweifs, Stärkmehl, Cellulose, fettige und harzige Materie, rothen Farbstoff (Cissotannsäure ?) (4) und Zucker.

Beeren von Schinus mollis.

Die Beeren von *Schinus mollis*, eines zu den Terebinthaceen gehörenden Baums, enthalten nach einer noch zu bestätigenden Angabe von Landerer (5) Piperin.

Zimmetrinde.

Nach M. Schäzler (6) verliert der lufttrockene feinste ceylon'sche Zimmt bei 110° 12,6 pC. an Gewicht und giebt dann 5,12 pC. Asche von nachstehender Zusammensetzung in 100 Th.:

NaCl	NaO	KO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	SO_3	PO_5	SiO_3	CO_2
0,48	1,23	12,11	47,26	2,84	0,55	0,87	0,76	2,12	2,64	2,10	26,66

Seifenrinde.

F. A. Flückiger (7) beobachtete in der an Saponin reichen Seifenrinde (von *Quillaja saponaria*), wie früher

(1) Arch. Pharm. [2] CIX, 219. — (2) Arch. Pharm. [2] CX, 39. (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 321. — (4) Jahresber. f. 1853, 564. — (5) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 72; Chem. News VI, 304. — (6) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 270. — (7) Ebendaselbst 193.

schon Berg in der Guajakrinde, Ablagerungen von krystallisirtem schwefels. Kalk.

Die Musena-Rinde (ein abyssinisches Anthelminticum von zweifelhafter Abstammung) enthält nach Thiel (1) einen scharf schmeckenden, unkrystallisirbaren Körper, das *Musenin*. Es sei löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether und verhalte sich bei der Dialyse wie ein Colloïd. Musena-Rinde.

F. A. Abel (2) hat in dem aus Indien importirten Teakholz (von *Tectona grandis*) die Ablagerung von theils krystallinischem, theils amorphem phosphors. Kalk in oft beträchtlicher Ausdehnung beobachtet. Die Zusammensetzung des abgelagerten Salzes entspricht nach seiner Analyse annähernd der Formel 2 CaO, HO, PO_5 + 2 HO; es enthält aufserdem etwa 11,4 pC. phosphors. Ammoniak-Magnesia. Teakholz.

Fr. Schnitzer (3) fand bei einer Untersuchung der Lopezwurzel aufser Harzen von verschiedener Löslichkeit, ätherischem Oel und Bitterstoff nur die gewöhnlichen Pflanzenbestandtheile. Auch eine Analyse der Asche der Wurzel wurde ausgeführt. Lopezwurzel.

Dubail (4) kommt in einem Bericht an die *Société de pharmacie* zu Paris bezüglich der Prioritätsfrage über die Entdeckung des Methysticins (5) zu dem Schlufs, dafs Morson (1844) diesen Körper zuerst dargestellt habe. Wurzel von Piper methysticum.

Th. Peckolt (6) beschreibt einige von Ihm angestellte Versuche über das Verhalten des Gummi Sicopira, welches als hellbrauner Saft aus der Rinde eines brasilianischen Urwaldbaums (*Bowdichia major* Mart.) schwitzt und an der Luft zu einer geruch- und geschmacklosen, in Weingeist gröfstentheils löslichen Masse erhärtet. Auch Gummi Sicopira.

(1) Aus dem N. Rep. für Pharm. XI, 97 in J. pharm. [3] XLII, 176. — (2) Chem. Soc. J. XV, 91; Chem. News V, 95; J. pr. Chem. LXXXIX, 188. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 1; Chem. Centr. 1862, 42. — (4) J. pharm. [3] XLI, 215. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1860, 551. — (6) Arch. Pharm. [2] CIX, 37.

bezüglich der Angaben Peckolt's (1) über das Verhalten des Gummi Caja (welches von einem brasilianischen Baum, *Spondias venulosa* Mart. abstammt) müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Cytisus Laburnum. Nach Th. Scott Gray (2) finden sich in *Cytisus Laburnum* aufser dem Cytisin von Chevallier und Lassaigne noch drei eigenthümliche Körper: eine Säure (Laburninsäure) und zwei neutrale Bitterstoffe. Sie sollen vorzugsweise im Samen und in der Rinde enthalten sein.

Pilze. H. Ludwig (3) hat eine Zusammenstellung der bis jetzt über die chemischen Bestandtheile der Pilze bekannt gewordenen Thatsachen mitgetheilt. Von eigenen Beobachtungen Ludwig's erwähnen wir, dafs der Fliegenschwamm eine beträchtliche Menge eines butterartig erstarrenden Fetts und im weingeistigen Auszug auch Leucin enthält.

Agaricus muscarius. Einer von J. A. Kaiser (4) veröffentlichen Untersuchung des *Agaricus muscarius* L. entnehmen wir nur als Hauptresultate, dafs der Fliegenschwamm wahrscheinlich keine organische Base, wohl aber Citronensäure, Aepfelsäure und (wahrscheinlich fertig gebildete) Bernsteinsäure enthält. Die Zellsubstanz des Strunks unterscheidet sich von der Holzfaser durch ihre Löslichkeit in Salzsäure. Die Asche enthält neben Thonerde und Mangan so viel Phosphorsäure wie eine Samenasche.

Mutterkorn. Nach Versuchen von A. Neidhardt (5) enthält das Roggenmutterkorn (*Claviceps purpurea* T.) in 100 Th.: fettes Oel 31,06, Harz 2,69, rothen Farbstoff 1,3, Mannit 0,8, Osmazom 3,9 und aufserdem phosphors. Salze, eine flüchtige Base (Trimethylamin), Gummi und Fungin (Cellu-

(1) Arch. Pharm. [2] CX, 44. — (2) J. pharm. [3] XLII, 160. — (3) Arch. Pharm. [2] CX, 193. — (4) Chem. Unters. des *Agaricus muscarius* L., nebst Versuchen über einige Producte der trockenen Destillation des Zuckers. Inaugural-Dissertation (Göttingen) 1862. — (5) N. Jahrb. Pharm. XVIII, 193.

lose mit rothem Farbstoff). Das Ergotin von Wiggers hält Neidhardt für Harz.

Proteïnkörper: Waizenkleber.

R. Günsberg (1) hat Untersuchungen über die in Wasser löslichen Bestandtheile des Weizenklebers angestellt. Er fand, daſs der rohe Kleber (die beim Kneten des Mehls mit kaltem Wasser zurückbleibende zähe, elastische Masse) durch Behandlung mit Wasser und Weingeist in drei Bestandtheile sich zerlegen lasse : 1) in einen, weder in Weingeist noch in kochendem Wasser löslichen Körper (Fibrin); 2) in einen in Weingeist löslichen, in kochendem Wasser aber unlöslichen Körper (Caseïn); 3) in einen in Weingeist und in kochendem Wasser löslichen Körper (Leim). Zur Isolirung dieser Körper knetet Günsberg den möglichst gut ausgewaschenen rohen Kleber zuerst mit kaltem schwachem Weingeist (60° Trall.), bis sich der Auszug nicht mehr mit Wasser trübt, und kocht ihn dann wiederholt, so lange noch etwas aufgenommen wird, zuerst mit schwachem, dann mit starkem Weingeist. Der ungelöst bleibende Theil ist das Fibrin des Klebers. Die weingeistigen Auszüge werden nach 24 Stunden filtrirt, auf die Hälfte abdestillirt und der Rückstand unter Zusatz von Wasser auf ein geringes Volum eingeengt. Nach dem völligen Erkalten wird der ausgeschiedene Theil (das s. g. Gliadin) zuerst mit kaltem Wasser und dann längere Zeit mit kochendem Wasser behandelt, bis die letzte Abkochung nach dem Erkalten sich nicht mehr trübt. Der im heiſsen Wasser ungelöst bleibende Theil ist das s. g. Caseïn des Klebers und verschieden von dem früher so bezeichneten

(1) Wien. Acad. Ber. XLIV (2. Abtheil.), 429; J. pr. Chem. LXXXV, 218; Chem. Centr. 1862, 161; Rép. chim. pure V, 156.

Waizenkleber. Körper. Die heifs filtrirten wässerigen Auszüge liefern durch Verdampfen im Wasserbade den leimartigen Körper des Klebers. Beim Auskochen des rohen Klebers mit Wasser löst sich aufser dem nur in kochendem Wasser löslichen leimartigen Stoff auch eine in kaltem Wasser lösliche (nicht näher untersuchte) Substanz. — Der leimartige Bestandtheil des Klebers hat nach Günsberg nachstehende Eigenschaften: Er ist geruch- und geschmacklos, feucht schleimartig, braun gefärbt, nach dem Trocknen durchsichtig, spröde, dem thierischen Leim ähnlich. In kaltem Wasser erweicht er nur, ohne sich im mindesten zu lösen; mit viel siedendem Wasser entsteht eine klare Lösung, aus welcher der Leim beim Erkalten sich fast vollständig in so fein vertheiltem Zustande abscheidet, dafs die Flüssigkeit lange milchicht getrübt bleibt; auf Zusatz von Weingeist klärt sie sich jedoch vollständig. In starkem Weingeist verwandelt er sich in eine weifse, seideglänzende, elastische Masse, ohne sich zu lösen; in schwachem Weingeist löst er sich jedoch schon in der Kälte vollständig und diese Lösung trübt sich eben so wohl durch Wasser als durch Alkohol. Günsberg fand für die Zusammensetzung des bei 130° getrockneten Kleberleims (im Mittel mehreren Analysen, nach Abzug von 0,4 pC. Asche) die nachstehenden Zahlen (*a*); er analysirte aufserdem das früher als Gliadin bezeichnete Gemenge, so wie den aus letzterem durch Kochen mit Wasser ausgezogenen leimartigen Körper (*b*) und den unlöslichen Theil des sog. Gliadins:

	Leimartiger Körper a.	b.	*Gliadin*	*Unlöslicher Theil*
Kohlenstoff	52,68	52,65	53,82	54,41
Wasserstoff	6,77	6,88	7,16	7,28
Stickstoff	17,76	17,45	15,88	14,10
Sauerstoff	22,79	—	—	—

Günsberg betrachtet den leimartigen Körper als schwefelfrei. Ganz schwach angesäuertes Wasser löst denselben mit Leichtigkeit; etwas mehr Säure erzeugt dann eine

starke Trübung, die bei weiterem Säurezusatz wieder verschwindet. Ein ähnliches Verhalten zeigt der Körper gegen Alkalien. Die Lösung in concentrirter Salzsäure färbt sich beim Kochen lichtbraun. Mit concentrirter Schwefelsäure und Zucker entsteht allmälig eine rosenrothe, dann dunkelviolette Lösung. Die angesäuerte oder heifse Lösung des Leims wird durch rothes und gelbes Blutlaugensalz, durch Galläpfeltinctur, durch Quecksilberchlorid und salpeters. Quecksilberoxydul, aber nicht durch neutrales oder basisch essigs. Blei gefällt. In der weingeistigen Lösung entsteht durch Einleiten von Kohlensäure keine Trübung.

Waizenkleber.

Eine von H. Ritthausen (1) ausgeführte Untersuchung der Bestandtheile des Waizenklebers ergab Resultate, welche zum Theil von denen Günsberg's abweichen. Der im trockenen Zustande etwa 7,7 pC. des Mehls betragende Kleber zerfällt durch wiederholte Behandlung mit siedendem Weingeist (zuerst von 80 bis 85, dann von 75 pC.) in ungelöst bleibendes *Pflanzenfibrin* und in (nebst Fetten und Salzen) sich lösendes *Caseïn* (Mucin) und *Pflanzenleim* (Glutin). Destillirt man die alkoholischen Auszüge auf die Hälfte ab, so erfolgt beim Erkalten eine beträchtliche Ausscheidung von fetthaltigem, schleimig-flockigem Caseïn. Die hiervon klar abgegossene Flüssigkeit setzt nach dem völligen Verjagen des Alhohols zuerst caseïnhaltigen, dann fast reinen Pflanzenleim als durchsichtige fadenziehende Masse ab, während in der Lösung neben Pflanzenleim eine dextrin- oder gummiartige Substanz bleibt, welche Kupferoxyd bei anhaltendem Kochen reducirt und wahrscheinlich einem Gehalt des Klebers an Stärke ihre Entstehung verdankt. Behandelt man das ausgeschiedene rohe Caseïn oder den Pflanzenleim wiederholt mit kaltem absolutem Alkohol (statt sie in der Wärme zu trocknen, wodurch unter Veränderung

(1) J. pr. Chem. LXXXV, 193; LXXXVI, 257; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 725, 728; Rép. chim. pure V, 110.

Waizenkleber. hornartige Massen entstehen), so erhärten dieselben langsam und nehmen unter fast völliger Entfärbung eine erdige, leicht zerreibliche Beschaffenheit an. Man reinigt das (durch Aether von Fett befreite) *Caseïn* durch nochmaliges Lösen in heifsem 50procentigem Weingeist, wo der beigemengte Pflanzenleim gelöst bleibt. Die ausgeschiedenen schleimigen oder käsigen Flocken werden, wie angegeben, durch absoluten Alkohol entwässert (1). Das Caseïn löst sich leicht in heifsem Weingeist und in verdünnter Essigsäure, aber nicht in Wasser. In Berührung mit Wasser geht es (in der Kälte allmälig, in der Siedehitze rasch) in eine in verdünntem Weingeist und in Essigsäure unlösliche Modification über, welche dem Pflanzenfibrin ähnlich ist. Dieselbe Veränderung tritt ein bei längerer Berührung mit Weingeist oder beim Fällen der Lösung in Essigsäure mittelst Ammoniak. Das bei 100° getrocknete Caseïn enthält (im Mittel von fünf Bestimmungen) 0,98 pC. Schwefel. — Der nach obigem Verfahren gewonnene *Pflanzenleim* wird von beigemengtem Caseïn durch Verdunsten zur Trockne (wodurch letzteres unlöslich wird) und Behandeln mit Weingeist oder verdünnter Essigsäure getrennt. Durch Verdunsten des Weingeistes oder durch Fällung der essigs. Lösung mit Ammoniak wird der reine Leim als klare, gelbliche, firnifsartige und fadenziehende Flüssigkeit abgeschieden, welche nach der Behandlung mit absolutem Alkohol und Aether eine leicht zerreibliche, glanzlose, erdige Masse bildet, für sich eingetrocknet aber durchsichtig und dem thierischen Leim sehr ähnlich wird. Er ist leicht in Weingeist von 40 bis 80 pC. löslich; die auch bei langem Stehen klar bleibende (bei Caseïngehalt opalisirende) Lösung wird durch absoluten Alkohol wie durch viel Wasser milchicht,

(1) Auch das Caseïn aus Milch läfst sich, nach der Angabe von Ritthausen, durch Trocknen mittelst absoluten Alkohols, als mehliges oder erdiges, in kohlens. Natron leicht lösliches Pulver erhalten.

durch Aether flockig getrübt. In Berührung mit kaltem Wasser löst sich etwas Leim zu einer opalisirenden, schäumenden Flüssigkeit, welche durch Gerbsäure und kohlens. Natron gefällt wird; beim Kochen mit Wasser entsteht zuerst eine schäumende, beim Erkalten sich trübende Lösung, welche den Leim fast noch unverändert enthält; nach längerem Kochen bleibt die Lösung klar, der ungelöste Theil hat seine Löslichkeit in Weingeist und in Essigsäure verloren, ist ärmer an Stickstoff aber reicher an Schwefel als der ursprüngliche Leim und auch der gelöste Theil ist nach dem Verdampfen nur noch zum Theil löslich. Die Lösung des Leims in Essigsäure wird nicht durch Alkohol, wohl aber durch Alkalien und schon bei unvollständiger Sättigung fast vollständig gefällt; die abfiltrirte noch saure Flüssigkeit enthält neben wenig Leim viel phosphors. Kalk. Versetzt man die essigs. Lösung mit wenig Kupfervitriol, übersättigt mit Kali und erhitzt, so entsteht ein dunkler Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit intensiv und bleibend blau gefärbt ist. Durch Blutlaugensalz und salpeters. Quecksilberoxydul (aber nicht durch Quecksilberchlorid) wird die essigs. Lösung gefällt. In dem als rein betrachteten, bei 130° getrockneten Pflanzenleim fand Ritthausen 0,26 pC. Asche, 17,91 bis 18,13 pC. Stickstoff und 0,78 bis 0,92 pC. Schwefel. Nach dem Kochen mit Wasser wurden gefunden : im löslichen Theil 17,57 pC. Stickstoff und 0,65 pC. Schwefel, im unlöslichen Theil 16,6 pC. Stickstoff und 1,06 pC. Schwefel. Er nimmt demnach an, dafs die Bestandtheile des Klebers beim Kochen mit Wasser mehr oder weniger zersetzt werden. Bezüglich des Caseïns spricht Ritthausen die Vermuthung aus, dasselbe könne durch Verbindung mit Kali löslich gewordenes Pflanzenfibrin sein; beide enthalten annähernd 1 pC. Schwefel. Waizenkleber.

J. Haerlin (1) hat einige weitere Angaben über Paralbumin.

(1) Chem. Centr. 1862, 884.

Paralbumin. das Verhalten und die Zusammensetzung des von Scherer (1) *Paralbumin* genannten eiweifsartigen Körpers veröffentlicht. Derselbe wurde aus der Flüssigkeit einer Ovariencyste mit Alkohol gefällt, das Coagulum mit Alkohol ausgewaschen, nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser digerirt und die filtrirte Lösung unter der Luftpumpe verdampft oder nochmals mit Alkohol gefällt. Er bildet eine spröde, leicht zerreibliche Masse, die in Wasser schnell aufquillt und sich vollkommen löst. Die Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Essigsäure erzeugt eine bei mehr Säure wieder verschwindende Trübung; in der Siedehitze gerinnt die Lösung, auch bei Gegenwart von Essigsäure. Salzsäure und Schwefelsäure bewirken einen im Ueberschufs verschwindenden, Salpetersäure einen bleibenden Niederschlag. Die Lösung wird ferner gefällt durch Gallustinctur, Sublimat, neutrales und basisch-essigs. Blei, Ferrocyankalium, Kupfersalze, Alaun und essigs. Quecksilber; die Niederschläge sind meistens im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich. Die bei 120° getrocknete Verbindung enthält 2,5 pC. Asche und die aschenfreie Substanz 51,8 pC. Kohlenstoff, 6,9 pC. Wasserstoff, 12,8 pC. Stickstoff, 26,7 pC. Sauerstoff und 1,6 pC. Schwefel, unterscheidet sich also vom Albumin oder Fibrin durch einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff.

Thierchemie: Athmen. Von dem, schon im Jahresbericht f. 1860, 581 erwähnten Respirations- und Perspirationsapparat Pettenkofer's ist die ausführliche Beschreibung sammt Zeichnung auf drei Tafeln erschienen (2).

(1) Jahresber. f. 1851, 571. — (2) Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 1.

Athmen.

M. Pettenkofer und C. Voit (1) haben ferner mit dem durch Controlversuche auf die Genauigkeit seiner Angaben bezüglich der Kohlensäure geprüften Apparate an einem Hunde eine Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen die innerhalb 24 Stunden bei nach Qualität und Quantität bekannter Nahrung erzeugte Kohlensäure sowie die Harn- und Harnstoffmenge ermittelt wurde. Es ergab sich das Resultat, dafs die Kohlensäureausscheidung durch Haut und Lungen nicht unbedeutenden Schwankungen unterliegt, sofern bei reichlicher Nahrung nahezu die dreifache Menge als nach 10tägigem Hunger gebildet wurde. Die Stickstoffausscheidung schwankt in viel weiteren Grenzen. Die Qualität und Quantität der im Körper verbrennenden Stoffe ist von dem gröfsten Einflufs auf die Menge der gebildeten Kohlensäure und des Harnstoffs. Während des Hungerns vermindert sich allmälig mit dem Harnstoff auch die Kohlensäure, in der Art, dafs schliefslich nur halb so viel Kohlensäure als bei gewöhnlicher Nahrungsweise ausgeschieden wird. Bezüglich der Frage, ob bei einem Uebermafs von Fleischnahrung in 24 Stunden der Kohlenstoff in den Respirationsproducten und der Stickstoff im Harnstoff des Harns sich wieder findet, ergab sich, dafs dies nicht der Fall ist. Pettenkofer und Voit nehmen darnach an, dafs bei der Zersetzung des Fleisches im Körper der Stickstoff sich als Harnstoff abtrennt, aber nicht alle dabei entstehende stickstofffreie, kohlenstoffreiche Substanz wegen Mangel an Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird, sondern wahrscheinlich als Fett theilweise zurückgehalten wird. Man kann demnach mit Eiweifs allein ein Thier fettreicher machen, ohne dafs es gleichzeitig an Eiweifs zuzunehmen braucht. Sofern bei einer Nahrung

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 52; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Medic. CXVII, 8; Instit. 1863, 191.

Athmen. von Fleisch und Fett, nicht aber bei einer solchen von Fleisch und Stärke oder von Stärke allein ein starker Fettansatz wahrzunehmen war, vermuthen Pettenkofer und Voit, dafs jeder Ansatz von Fett im Körper nur durch Fett möglich sei, entweder aus dem in der Nahrung aufgenommenen Fett, oder aus dem bei der Zersetzung von Fleisch im Organismus neu entstandenen. Bei Gegenwart von Stärke und Zucker wird sich demnach das Fett nicht aus diesen, sondern aus dem durch sie vor der Verbrennung geschützten Fett des Fleisches erzeugen. Sofern gleiche Gewichte Fleisch, Fett oder Stärke sehr ungleiche Gewichte Sauerstoff zur Verbrennung erfordern, suchten Pettenkofer und Voit durch Ermittelung des verbrauchten Sauerstoffs einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Frage zu erlangen, welche Klasse von Nahrungsmitteln vorzugsweise zur Kohlensäurebildung verwendet werden. Unter der Voraussetzung, dafs durch Haut und Lunge wesentlich nur Kohlensäure entweicht, mufs das Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffs gleich sein der Differenz des Anfangsgewichts des Thiers sammt dem der Nahrung und des Endgewichts desselben sammt dem der ausgegebenen Stoffe. Bei reiner Fleischnahrung erschienen in der ausgeschiedenen Kohlensäure nur etwa 63,5 pC. des verbrauchten Sauerstoffs, bei aus Fleisch und Stärke oder Zucker gemischter Kost stieg dagegen die Menge des als Kohlensäure ausgeathmeten Sauerstoffs in der Art, dafs sie zuletzt um nahezu 50 pC. die des aufgenommenen Sauerstoffs überwog. Diese Erscheinung läfst sich nur durch die Annahme erklären, dafs der Sauerstoff der Amylaceen an der Kohlensäurebildung Antheil nimmt unter gleichzeitiger Entwickelung von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff (C_2H_4). Aus Versuchen, bei welchen ermittelt wurde, um wie viel mehr Wasser und Kohlensäure aus der über glühenden Platinschwamm geleiteten Luft erhalten wird, als aus der ungeglüht abströ-

menden (1), berechnen Pettenkofer und Voit, dafs die ausgeathmete Luft auf 416 bis 428 Grm. Kohlensäure 4,3 bis 7,2 Grm. Wasserstoff und 3,7 bis 6,3 Grm. Kohlenwasserstoff enthalte (2). Es ergiebt sich hieraus, dafs die Menge der ausgeschiedenen Kohlensäure nicht mehr den gültigen Mafsstab für den Sauerstoffverbrauch abgiebt und dafs der Wasserstoff auch nicht immer zunächst oxydirt wird. Bei reiner Fettfütterung wird ebenfalls Wasserstoff abgeschieden, aber wie es scheint weniger; selbst bei Fleischfütterung nach längerem Hungern mufs in den ersten Tagen eine nicht unbeträchtliche Menge Wasserstoff und Kohlenwasserstoff auftreten. — J. Ranke (3) hat eine Reihe ganz analoger Versuche am Menschen ausgeführt, bezüglich deren Resultate wir auf die Abhandlung verweisen müssen. Athmen.

N. Grehaut (4) hat einige Versuche über die Erneuerung der Luft in der menschlichen Lunge angestellt. Die intermittirende Bewegung, welche die Lungencapacität vermehrt und vermindert, bedingt eine wirkliche Ventilation. Das beim Einathmen in die Bronchien dringende Volum reiner Luft wird beim Ausathmen nur theilweise und mit einer gewissen Menge verdorbener Luft wieder ausgestofsen. Grehaut fand (indem er statt der Luft ein bestimmtes Vol. Wasserstoff einathmen liefs und in dem gleichen Vol. der ausgeathmeten Gase das Verhältnifs zwischen Luft und Wasserstoff ermittelte), dafs nach dem Einathmen von 500 CC. reiner Luft das ausgeathmete gleiche Luftvolum zu $^1/_3$ aus reiner Luft und zu $^2/_3$

(1) Durch besondere Versuche ermittelten Pettenkofer und Voit (Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 247), dafs die in den Apparat einströmende Luft aufser Kohlensäure keine Kohlenstoffverbindung in bestimmbarer Menge enthält und dafs auch der Wasserstoffgehalt verschwindend klein ist. — (2) Vgl. die auf die Bildungsstätte beider Gase deutenden Versuche von Ruge (S. 528) und von Planer (Jahresber. f. 1860, 582). — (3) Arch. f. Anatom. 1862, 311; im Ausz. Schmidt's Jahrb. f. die ges. Medic. CXVII, 7. — (4) Compt. rend. LV, 278.

Athmen. aus verdorbener Luft besteht und dafs die in der Lunge bleibenden $^2/_3$ Vol. der reinen Luft sich nach zwei Respirationsbewegungen gleichförmig in den Luftwegen vertheilt haben.

Demarquay und Ch. Leconte fanden bei früheren Versuchen, dafs in die Gewebe lebender Thiere eingespritzte Luft ihre Zusammensetzung rasch in der Art ändert, dafs ein grofser Theil des Sauerstoffs verschwindet und nur zum Theil durch Kohlensäure ersetzt wird, während die relative Menge des Stickstoffs merklich zunimmt. Bei einer vorgenommenen Untersuchung (1) der Gase, welche dem Zellgewebe eines Mannes entnommen wurden, bei dem in Folge einer Rippenfractur ein Hautemphysem entstand, ergab sich im Wesentlichen dieselbe Veränderung der Luft, wie die nachstehenden Zahlen darthun : 100 Vol. Luft enthielten, am

	4. Tag	5. Tag	6. Tag	7. Tag	9. Tag	11. Tag
O	2,54	5,08	6,60	6,07	9,39	11,11
CO_2	6,35	4,66	4,24	3,73	1,40	—
N	91,11	90,26	90,16	90,20	89,21	88,89.

Gasumtausch in den Muskeln. Sczelkow (2) hat Untersuchungen über den Gasumtausch in verschiedenen Organen, insbesondere in den Muskeln ausgeführt, von welchen wir nur die Resultate mittheilen können. Aus einer ersten Versuchsreihe (mit Kaninchen), durch welche die Veränderungen bestimmt wurden, die der gesammte Gasumtausch des Körpers erleidet, in Folge einer Unterbrechung oder Verminderung des Blutstroms (Aortencompression) in einer gewissen Masse von Muskelsubstanz ergab sich (in drei Fällen unter fünf) eine Verminderung der Kohlensäureabscheidung um 15,4, 10,4 und 13,6 pC. der ursprünglichen Menge; in den beiden anderen Fällen stieg dieselbe (in Folge krampfhafter Bewegungen des Thiers) nach der Aortencompres-

(1) Compt. rend. LIV, 180; im Ausz. Schmidt's Jahrb. f. die ges. Medic. CXV, 146. — (2) Wien. Acad. Ber. XLV (2. Abtheil.), 171.

sion um 27,3 und selbst 101,3 pC. Die Verminderung der Kohlensäure scheint von der Dauer der Compression abhängig zu sein. Noch weniger constant ist der Einfluſs der Aortencompression auf die Menge des eingenommenen Sauerstoffs oder auf das Verhältniſs der Sauerstoffeinnahme zur Kohlensäureausscheidung. Eine zweite Versuchsreihe (an einem Hunde), durch welche die Gase des in die Muskeln eintretenden und aus denselben austretenden Bluts (sowohl während der Ruhe als zur Zeit der durch einen Inductionsapparat bewirkten Contraction der Muskeln) bestimmt wurden, ergab folgende Resultate : 1) die Farbe des Bluts, welches aus den in Contraction begriffenen Muskeln flieſst, ist weder constant dunkler, noch constant heller, als die des venösen Bluts aus den ruhenden Muskeln. 2) In den ruhenden Muskeln findet fortwährend eine lebhafte Kohlensäurebildung statt, so daſs das Blut, welches aus denselben strömt, im Mittel 6,71 pC. Kohlensäure mehr enthält, als das arterielle. Durch Muskelzusammenziehung wird der Kohlensäuregehalt des venösen Bluts noch beträchtlicher, da das Blut aus den in Contraction begriffenen Muskeln im Mittel 10,79 pC. Kohlensäure mehr enthält, als das arterielle Blut. Sofern die mittlere Geschwindigkeit des Bluts im zuckenden Muskel bedeutend gröſser ist, als im ruhenden, unterliegt es keinem Zweifel, daſs während der Muskelcontraction eine bedeutendere Menge Kohlensäure gebildet wird, als während der Muskelruhe. 3) Entsprechend der lebhaften Kohlensäurebildung ist auch der Sauerstoffverbrauch in den ruhenden Muskeln sehr beträchtlich; der Unterschied des Sauerstoffgehalts des arteriellen und venösen Muskelbluts beträgt im Mittel etwa 9 pC.; bei der Muskelcontraction kann aber der Sauerstoffgehalt des aus den Muskeln strömenden Bluts auf 1 bis 2 pC. sinken. Aus den Resultaten einer dritten (mit Kaninchen angestellten) Versuchsreihe, durch welche die Respirationsproducte während der Ruhe und während der tetanischen Contraction der

Gasumtausch in den Muskeln.

Muskeln (bewirkt durch Reizung der in die Hinterbeine aus dem Becken eintretenden Nerven) bestimmt wurden, schliefst Sczelkow, dafs durch Tetanisiren der Muskeln der hinteren Extremitäten der gesammte Gasumtausch des Körpers bedeutend steige; es vermehrt sich insbesondere die Menge der ausgeschiedenen Kohlensäure, weniger bedeutend ist die Vermehrung des absorbirten Sauerstoffs, so dafs die Veränderung der Sauerstoffaufnahme nicht derjenigen der Kohlensäureausscheidung proportional ist. Die Ursache dieser Erscheinung liegt nicht in einer während der Muskelcontraction vermehrten Ausscheidung der im Blute schon vorhandenen Kohlensäure, sondern in einer während der Muskelcontraction vermehrten Bildung derselben.

Darmgase. E. Ruge (1) hat die Zusammensetzung der dem Dickdarm des lebenden Menschen entnommenen Gase ermittelt. Sie bestehen aus einem Gemenge von Kohlensäure, Stickstoff, Sumpfgas und bisweilen auch von Wasserstoff; sie sind frei von Sauerstoff, Ammoniak und Aethylen und auch der Schwefelwasserstoffgehalt beträgt bei den Bleipapier bräunenden Gasen eine kaum bestimmbare Menge. Die von verschiedenen Personen (*A. B. C.*) bei gewöhnlicher Nahrung aufgefangenen Gase zeigten nachstehende Zusammensetzung in 100 Vol. :

	A				B		C
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Kohlensäure	14,94	40,51	21,86	12,77	21,59	54,12	11,87
Stickstoff	45,31	17,50	44,42	43,10	41,82	22,45	40,69
Sumpfgas	39,75	19,77	32,93	44,13	17,52	8,67	47,44
Wasserstoff	—	22,22	0,79	—	19,07	14,76	—

Bei ausschliefslicher Ernährung mit Milchspeisen, Leguminosen oder Fleisch zeigten die Gase 48 Stunden oder später nach Beginn der Diät folgende Zusammensetzung :

(1) Wien. Acad. Ber. XLIV (2. Abtheil.), 739; Chem. Centr. 1862, 347, 353; Schmidt's Jahrb. f. die ges. Medic. CXVII, 146; Vierteljahrsschr. pr. Chem. XII, 409.

	Milch		*Leguminosen*					*Fleisch*		
	1	2	*1*	2	3	*1a*	*1b*	*1*	2	3
Kohlensäure	16,82	9,06	34,00	38,40	21,05	35,43	17,6	13,62	12,46	8,45
Stickstoff	38,38	36,71	19,11	10,67	18,96	21,78	32,2	45,96	57,85	64,41
Sumpfgas	0,92	—	44,55	49,36	55,96	42,79	50,2	37,41	27,58	26,45
Wasserstoff	43,88	54,22	2,34	1,57	4,03	—	—	3,01	2,09	0,69

Bei Milchnahrung war *1* nach 48, 2 nach 72 Stunden aufgefangen. Bei Leguminosen (reichliche Gasbildung) *1* nach 48, 2 nach 72, 3 nach 96 Stunden; *1a* nach 48 Stunden und *1b* nach 72 einer neu begonnenen Diät. Bei Fleischnahrung *1* nach 24, 2 nach 48, 3 nach 72 Stunden. Darmgase.

Die Natur der Nahrungsmittel ist demnach von Einfluſs auf die Zusammensetzung der Darmgase. Während dieselben bei ausschlieſslicher Milchnahrung nur wenig oder kein Sumpfgas, dagegen viel Wasserstoff enthalten, zeigt sich das Umgekehrte beim Genuſs von Leguminosen, wo selbst das Sumpfgas mit der Dauer der Diät zunimmt, während die Kohlensäure sich vermindert. Bei Fleischnahrung sind die Gase arm an Kohlensäure und an Wasserstoff, während der an und für sich groſse Stickstoffgehalt mit der Dauer der Diät steigt. — Bei der Gährung von Fäcalstoffen auſserhalb des Körpers bildet sich, nach Ruge, lediglich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Er bestätigt ferner die Beobachtung Planer's (1), daſs die Gase aus dem Dickdarm eines Hundes kein Sumpfgas enthalten, während dasselbe beim Menschen (im Widerspruch mit Planer's Annahme) zu den normalen Bestandtheilen der Dickdarmgase gehört.

W. Marcet (2) hat in einer vor der *chemical society* in London gehaltenen Vorlesung „über die Chemie der Verdauung" die Resultate von (zum Theil auch schon in früheren Berichten (3) besprochenen) Versuchen und Verdauung.

(1) In der im Jahresber. f. 1860, 582 citirten Abhandl. — (2) Chem. Soc. J. XV, 407. Eine Zusammenstellung der Arbeiten über Verdauung (von Browne, Biervliet, Ravitsch, Meifsner und Büttner, Brücke, Marcet, Schiff, Turner, Corvisart, Henle, Kütke) findet sich in Schmidt's Jahrb. f. die ges. Medic. XIV, 153. — (3) Jahresber. f. 1858, 306; f. 1860, 591; f. 1861, 791.

Verdauung. seine sich hierauf stützenden Ansichten über den Verdauungsprocefs mitgetheilt. Der fastende Magen enthält eine kleine Menge schwach alkalisch reagirenden Schleims und die Absonderung des stark sauer reagirenden Magensafts tritt erst bei Zufuhr fester Nahrungsstoffe ein. An der Wirkung des letzteren auf den Mageninhalt ist nicht ausschliefslich das nur in geringer Menge vorhandene Pepsin betheiligt, sondern auch die übrigen Bestandtheile. Aufser Salzsäure enthält der Magensaft noch eine andere Säure, sofern bei der Dialyse Salzsäure durch die Membran in das Wasser übergeht, während die rückständige saure Flüssigkeit, nach dem Coaguliren des Eiweifses, kaum noch durch salpeters. Silber gefällt wird. Die (als Salzsäure berechnete) Säuremenge der Magensafts schwankt nach Marcet zwischen 0,085 und 0,303 pC. (nach Bidder und Schmidt zwischen 0,1708 und 0,335 pC.). Der nach Einfuhr der Nahrung zuerst gesammelte Magensaft ist am reichlichsten vorhanden und enthält am wenigsten Säure; später nimmt seine Menge ab, aber die Säuremenge erreicht das Maximum. Nimmt man an, dafs ein erwachsener Mann in 24 Stunden etwa 6400 Grm. Magensaft secernirt, so beträgt die Salzsäuremenge, welche in dieser Zeit dem Blut (durch Zersetzung von Kochsalz) entzogen und wieder zurückgegeben wird (bei dem mittleren Gehalt von 0,253 pC.), etwa 16 Grm. Marcet nimmt an, gestützt auf die Versuche von Bence Jones (1) über den Säuregehalt des Harns während der Verdauung und des Fastens, dafs das stets alkalische Blut beständig Säure erzeuge und dieselbe an die Perspiration, an den Harn und zeitweise auch an den Magen abgebe. Ist die Secretion der Säure in den Harn thätig, dann ruht die des Magens und umgekehrt. Während der Verdauung tritt das Blut Salzsäure an den Magensaft ab,

(1) Jahresber. f. 1849, 551.

während das Natron von der Säure aufgenommen wird, welche während der Verdauung in Circulation bleibt, beim Fasten aber in den Harn übergeht. Es erklärt sich hieraus, warum bei Thieren die Excremente kein Kochsalz enthalten, wenn ihnen dasselbe eine Zeitlang in der Nahrung entzogen wird. In dem Magensaft wird alsdann dieselbe Salzsäure wiederholt secernirt, während alle anderen Stoffe sich normal umsetzen. Bei der Verdauung gehen die Eiweifskörper in die von Lehmann Peptone genannten (zum Theil linksdrehenden) Modificationen über, welche die Gerinnbarkeit und Fällbarkeit durch Metallsalze verloren haben; neutrale Fette verwandeln sich in fette Säuren, welche, wie Marcet und noch früher Lenz zeigten, mit phosphors. Natron oder mit Galle eine assimilirbare Emulsion bilden. Verdauung.

L. Corvisart (1) bemerkt zu der Angabe von Marcet (2) „*reiner* Magensaft wirke nicht auf das polarisirte Licht", dieselbe beruhe nur auf dem zur Erlangung des Magensaftes angewendeten Verfahren. Um wirklichen peptischen Magensaft zu erhalten, sei die Secretion durch die Gegenwart fester, stickstoffhaltiger und sehr schwer löslicher Nahrungsstoffe (z. B. ausgewaschenes und wieder getrocknetes Nackenband von Ochsen oder Pferden) anzuregen und die Flüssigkeit nur in den ersten 10 Minuten nach Einführung der Nahrung aufzufangen. Der Magensaft von Fistelhunden lenkt dann die Polarisationsebene am Apparate von Soleil um 8 bis 10° ab. Corvisart giebt ferner an, dafs nach seinen Versuchen *alle* Peptone das polarisirte Licht nach links drehen (wie dies Marcet für das Chondrinpepton gefunden habe), dafs aber nicht alle (unter sich das gleiche, sondern nur dasselbe Drehungsvermögen besitzen, wie die ursprünglichen stickstoffhaltigen Nahrungs-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 126; Bull. soc. chim. 1862, 79. — (2) Jahresber. f. 1861, 791.

mittel, aus welchen sie hervorgehen. Um am Apparate von Soleil einen Grad Ablenkung zu erzielen, bedarf es einer Lösung (in 100 Grm. Wasser) von 0,080 Grm. Fibrinpepton, 0,100 Grm. Syntoninpepton, 0,104 Grm. Gelatinpepton oder 0,140 Grm. Albuminpepton.

Fleischzucker.

G. Meifsner (1) hat im Anschlufs an seine frühere Mittheilung (2) das von Ihm zur Darstellung des Fleischzuckers angewendete Verfahren beschrieben. 10 bis 12 Pfd. (besser eine gröfsere Menge) frisches, von Fett und Bindegewebe möglichst freies, fein gehacktes Fleisch wird zur Hälfte mit Wasser nahe zum Sieden erhitzt und mit dem abgeprefsten Auszug die andere Hälfte in gleicher Weise extrahirt. Der auf dem Wasserbad (bei 10 Pfd. Fleisch auf $1^1/_2$ Liter) eingeengte, schwach sauer reagirende Auszug wird mit überschüssigem Barytwasser ausgefällt, aus dem Filtrat der Baryt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure entfernt, die Flüssigkeit alsdann mit einem Ueberschufs von Bleizucker vermischt und einige Zeit erwärmt. Das klare Filtrat wird nun mit basisch-essigs. Blei ausgefällt und die von dem erzeugten Niederschlag abfiltrirte nur wenig gefärbte Lösung mit Ammoniak (oder auch mit Bleiessig und Ammoniak) versetzt, so lange der Niederschlag der Hauptsache nach aus Zuckerbleioxyd besteht. Die ersten, zuckerreicheren Fällungen werden nach dem Waschen mit Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die saure Lösung (zur Entfernung des nicht unbeträchtlichen Gehalts an Hypoxanthin) mit essigs. Kupferoxyd digerirt und aus dem blauen Filtrat das Kupfer

(1) Nachr. der Univ. u. der k. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen 1862, 157. — (2) Jahresber. f. 1861, 800.

durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die resultirende, neben Zucker Essigsäure und essigs. Ammoniak enthaltende Lösung wird auf ein nicht zu kleines Vol. verdampft und mit dem 6- bis 10fachen Vol. absoluten Alkohols vermischt. Die abfiltrirte alkoholische Zuckerlösung scheidet beim Zusatz ganz concentrirter Kalilauge Zuckerkali ab, aus welchem, nach der Fällung des Kalis mit Weinsäure und Alkohol, der Zucker als zäher Syrup erhalten wird, der in weichen structurlosen Warzen oder auch in federförmig vereinigten Blättchen theilweise krystallisirt. Der Fleischzucker unterscheidet sich von dem Traubenzucker durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol, die Nichtverbindbarkeit mit Kochsalz und etwas leichter erfolgende, wenn auch unvollkommene Krystallisation. Seine Anwesenheit in einem Fleischextract läſst sich daran erkennen, wenn die (von Eiweiſs und Farbstoff befreite) Lösung beim Erwärmen mit wenig Kupferoxydkali entfärbt und dann nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Ferridcyankalium dunkelroth gefällt wird. Mit reiner Zuckerlösung wird das Kupferoxyd unter Abscheidung von Oxydul reducirt.

Alloxan in thierischen Secreten. Liebig (1) beobachtete die Anwesenheit von Alloxan in einem bei Darmcatarrh abgegangenen gallertartigen Schleim. In Wasser aufgeweicht lieferte derselbe durch Dialyse (2) in einer mit Pergamentpapier verschlossenen, in destillirtes Wasser gestellten Röhre nach 24 Stunden eine Flüssigkeit, welche beim Verdampfen einen rothen Fleck hinterlieſs, mit Blausäure und dann mit Ammoniak

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXI, 80; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 115; Pharm. J. Trans. III, 528. — (2) Liebig hebt hierbei die Bedeutung der Dialyse für die Untersuchung thierischer Secrete, namentlich für die Trennung krystallisirbarer Körper von nicht krystallisirbaren hervor. Fleischbrühe (von 2 Th. Fleisch und 1 Th. Wasser im Wasserbade erhitzt) lieferte nach Graham's Verfahren eine farblose Flüssigkeit, aus der sich nach gehöriger Concentration sehr reines Kreatin abschied; gleichzeitig enthielt sie die anderen in der Fleischbrühe vorhandenen krystallinischen Stoffe.

vermischt Nadeln von Oxalan absetzte, mit Schwefelwasserstoff sich trübte, mit Barytwasser einen violettblauen Niederschlag und mit Ammoniak gallertartiges mykomelins. Ammoniak gab. — Im Blut und in der Fleischbrühe läfst sich kein Alloxan nachweisen.

Xanthin. A. Almén (1) fand in der Ochsenleber, nach dem von Städeler (2) angegebenen Verfahren, 0,02 bis 0,024 pC. Xanthin, $C_{10}H_4N_4O_4$ (frei von Hypoxanthin oder Guanin). 1 Th. des Xanthins erforderte 14151 bis 14583 Th. Wasser von 16° und 1336 bis 1498 Th. Wasser von 100° zur Lösung. Das bei 100 bis 120° getrocknete Xanthin nimmt kein salzs. Gas auf; verdampft man die Lösung in concentrirter Salzsäure, so entspricht die Gewichtszunahme der Formel $C_{10}H_4N_4O_4$, HCl. Einen von Städeler aus Hundefleisch dargestellten xanthinähnlichen Körper fand Almén nur aus Hypoxanthin, $C_{10}H_4N_4O_2$, bestehend. Es erforderte 73 Th. siedendes Wasser zur Lösung. Das Hypoxanthin (aber nicht das Xanthin) schmilzt beim Erhitzen auf Platinblech während der Zersetzung.

H. Bence Jones (3) beobachtete das vorübergehende Vorkommen von Xanthin in dem Harn eines Knaben.

Phipson (4) fand in einigen von der Insel Jarvis stammenden (keine oder nur Spuren von Harnsäure enthaltenden) Guanosorten etwa $^1/_4$ pC. Xanthin. Er erhielt es durch Auskochen des Guanos mit Natronlauge und Fällen des Filtrats durch kohlens. Gas.

Milchsäure. Cl. Borszczow (5) erhielt aus 14 Pfd. frischen, noch zuckend zerschnittenen Herzmuskels durch Ausziehen mit Alkohol, Vermischen des Auszuges mit Baryt, Verdampfen

(1) Vierteljahrsschr. der naturforsch. Gesellsch. in Zürich VI, Heft 3. — (2) Jahresber. f. 1860, 579. — (3) Chem. Soc. J. XV, 78; Chem. News V, 94; Chem. Centr. 1862, 752; J. pr. Chem. LXXXIX, 189. — (4) Chem. News VI, 16; Rép. chim. pure IV, 448; Chem. Centr. 1863, 255. — (5) Aus der Würzburg. naturw. Zeitschr. II, 65 in Chem. Centr. 1862, 768; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med CXVII, 147.

und Neutralisiren der in Alkohol gelösten (barytfreien) Mutterlauge mit Kalkmilch 4,16 Grm. fleischmilchs. Kalks. C. Folwarczny (1) fand dagegen in den frischen Muskeln weder freie Milchsäure noch milchs. Salze.

V. Schwarzenbach (2) bezweifelt den von Millon und von Wöhler (3) aufgefundenen Harnstoffgehalt des Glaskörpers im Auge. Er vermuthet, da Er keinen Harnstoff auffinden konnte, dafs das durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Kochsalz des Verdampfungsrückstandes gebildete, unter dem Mikroscop dem salpeters. Harnstoff ähnliche salpeters. Natron die Veranlassung zur Täuschung gegeben habe. Glaskörper des Auges.

Der auf der Choroïdea abgelagerte schwarze Farbstoff des Auges (von 80 Augen junger Ziegen nur 0,126 Grm. betragend) enthält nach V. Schwarzenbach (4) auf 7,94 pC. organische Substanz 92,06 pC. eisenhaltige Aschenbestandtheile. Der Farbstoff selbst verhalte sich dem Sepienpigment analog. Schwarzer Farbstoff des Auges.

F. Hoppe (5) hat das Verhalten des Blutfarbstoffs im Spectrum des Sonnenlichts untersucht. Wie der Indigo und das Chlorophyll besitzt darnach auch der Blutfarbstoff das Vermögen, Licht von bestimmten Brechbarkeiten ganz besonders stark zu absorbiren und im Spectrum, welches durch seine Lösung hindurchtritt, dunkle Streifen zu erzeugen, welche andere rothe Farbstoffe, auch das chemisch veränderte Hämatin nicht zeigen. Der zur Untersuchung dienende Apparat besteht aus einem Heliostaten, welcher das Licht durch einen Spalt in einen nur wenig verdunkelten Raum auf eine achromatische Linse (in deren Brennpunkt der Spalt steht) und von da auf ein Prisma von Glas oder Schwefelkohlenstoff wirft. Das so Blutfarbstoff.

(1) Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXIV, 3. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 37. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 854. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 36. — (5) Aus Virchow's Arch. f. path. Anatom. Bd. XXIII in Chem. Centr. 1862, 170.

Blutfarbstoff. erzeugte Spectrum läfst man durch die in einem schmalen Gefäfse mit planparallelen Wandungen von Glas befindliche Lösung gehen und beobachtet dann dasselbe entweder direct mit dem Fernrohr, oder nach dem Auffangen auf einem weifsen Papierschirme mit unbewaffnetem Auge. Eine sehr verdünnte wässerige Lösung von Blut zeigt so zwei bestimmte Streifen in Gelb und Grün, welche beide zwischen den Fraunhofer'schen Linien D und E liegen. Bei verstärkter Concentration oder dickerer Schichte nimmt die Breite beider Streifen zu, aber fast allein auf Kosten dazwischen liegenden gelbgrünen Lichts, in der Art, dafs sie bei noch gröfserer Concentration zu einem dunkeln, ziemlich scharf begrenzten Felde zusammenfliefsen. Dabei erlischt allmälig Violet und Blau, bis nur noch die Parthie zwischen *E* und *B* und das Roth und Orange bis *D*, bei noch gröfserer Concentration nur Roth mit seinen Linien übrig bleibt. Auch die ungelösten Blutzellen absorbiren die geschilderten Theile des Spectrums. Die Streifen zeigen sich mit arteriellem wie venösem Blut von Wirbelthieren. Sie werden nicht verändert durch Behandlung der Blutlösung mit Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, Stickoxydul, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Ammoniak, arseniger Säure oder durch Eintrocknen; dagegen verschwinden sie sehr bald durch Essigsäure, Weinsäure oder fixe Alkalien. Die Wittich'sche Hämatinlösung (1) zeigt die Streifen nicht mehr, ebensowenig wie der Auszug von getrocknetem Blut mit heifsem schwefelsäurehaltigem Alkohol oder die ammoniakalische Lösung des durch kalten Alkohol im Blut erzeugten Niederschlags. Fällt man eine Lösung von Blut mit überschüssigem Bleiessig und entfernt aus dem Filtrat das Blei durch kohlens. Natron, so erhält man eine Lösung, welche die Absorptionsstreifen im Spectrum sehr

(1) Jahresber. f. 1854, 692.

scharf hervorbringt. Hämatinhaltiger Harn, wie er bei Hunden durch Injection gallens. Salze in die Venen entsteht, zeigt keine Absorptionsstreifen und wird durch Sauerstoff nicht hellroth. Es ergiebt sich hieraus, dafs der Inhalt der Blutzellen (das Serum zeigt keine bemerkbare Absorption in Gelb und Grün, wenn die Schicht nicht über 1 Decimet. dick ist) die bezeichneten Stellen im Spectrum sehr kräftig absorbirt, so lange die Eiweifsstoffe nicht coagulirt oder verändert sind. Der Blutfarbstoff, welcher diese Lichtabsorption bewirkt, wird durch Bleiessig nicht gefällt, diffundirt leichter als Albumin und zerfällt durch Säuren oder fixe Alkalien in einen Eiweifsstoff und in das (in der Wittich'schen Lösung enthaltene) Hämatin. Aus ihm entstehen die Funcke'schen Krystalle. Nicht zu verwaschene befeuchtete Blutflecken auf weifser Leinwand oder durchsichtigem Papier zeigen die beschriebenen Streifen im Sonnenspectrum, wenn sie zwischen Prisma und Auge in dasselbe gebracht werden. Blutfarbstoff.

Al. Rollet (1) hat über die Verbreitung und das Verhalten des rothen Farbstoffs (Hämatins) in Insectenlarven (*Chironomus plumosus*) und in dem gefärbten Serum der Regenwürmer Mittheilungen gemacht. Dieselben gestatten keinen Auszug.

M. Jaffe (2) hat die vermuthete Identität des Hämatoïdins und Bilifulvins nachgewiesen. Eine apoplectische Gehirnnarbe, in der unter dem Mikroscop reichliche Krystalle von Hämatoïdin zu erkennen waren, lieferte, trocken mit Alkohol befeuchtet und mit Chloroform ausgezogen, nach dem Verdunsten des letzteren im Dunkeln, goldgelbe Krystalle von der Form des Hämatoïdius, welche in Alkohol Hämatoïdin.

(1) Wien. Acad. Ber. XLIV (2. Abtheil.), 615. — Eine Zusammenstellung der in den letzten Jahren über das Blut veröffentlichten chemischen und physiologischen Arbeiten findet sich in Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXVI, 3, 145, 273. — (2) Aus dem Arch. f. pathol. Anat. u. Physiol. XXIII, 192 in Zeitschr. anal. Chem. I, 259.

und in Aether, sowie in kohlens. Natron löslich waren. Mit Salpetersäure färbten sie sich, wie auch die Lösung in Chloroform, zuerst grün, dann blau, violett u. s. w., genau wie der Farbstoff der Galle.

Harnfarbstoff. Ch. R. C. Tichborne (1) hat durch Fällung von verdampftem Harn mit schwefels. Kupferoxydammoniak, Zersetzen des Niederschlags mit verdünnter Schwefelsäure, Erhitzen des ausgeschiedenen Syrups mit starkem Weingeist, Verdampfen des Filtrats, Behandeln des Rückstandes mit alkoholhaltigem Aether und nochmalige Wiederholung der ganzen Operation eine braune, in Aether unlösliche, in Weingeist und in Wasser lösliche amorphe Masse erhalten, welche Er als den reinen Farbstoff des Harns betrachtet. Aus dem Ergebnifs der Analyse dieser durch Bleiessig fast ganz ausfällbaren Substanz (67,8 pC. C., 4,23 pC. H, 8,56 pC. N und 19,41 pC. O) glaubt Tichborne schliefsen zu können, dafs der Harnfarbstoff ein Zersetzungsproduct der Hippursäure sei.

Farbstoff des Eiters. Die Bildung des von Fordos (2) Pyocyanin genannten blauen Farbstoffs des Eiters ist nach A. Lücke (3) abhängig von der Gegenwart mikroscopischer, sehr rasch sich entwickelnder Vibrionen. Zur Darstellung des Farbstoffs im krystallisirten Zustande behandelt Lücke das gefärbte Verbandzeug mit schwachem Weingeist, und schüttelt, nach dem Abdestilliren des meisten Alkohols, den heifs filtrirten, grünen Auszug mit wenig Chloroform. Letzteres wird dann tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure und die gebildete rothe wässerige Lösung bis zur Bläuung mit Barythydrat versetzt. Man schüttelt dann das blaue Filtrat mit Chloroform, aus welchem beim Verdunsten der Farbstoff in grünen oder blauen Nadeln und Blättern anschiefst.

(1) Chem. News V, 171. — (2) Jahresber. f. 1860, 596. — (3) Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXVII, 148.

A. Bogdanow (1) giebt im Anschlufs an seine früheren Mittheilungen (2) an, dafs der (im Leben roth, nach dem Tode blau erscheinende) Farbstoff der Turakos (Musophaga) leicht durch Behandeln der Federn mit Ammoniak und Fällen des Auszugs mit Essigsäure gewonnen werden könne. Auf dem Filter bleibt ein rothes, in Masse gesehen blau erscheinendes metallglänzendes Pulver. Pigment der Federn.

Der in dem s. g. Tintenbeutel der Sepien enthaltene schwarze Farbstoff bildet nach V. Schwarzenbach (3) eine, lufttrocken 22,7 pC. Wasser enthaltende sammtschwarze, glänzende und spröde Masse, welche beim Erhitzen ohne zu schmelzen Ammoniak entwickelt. Bei 100° getrocknet wurde in 100 Th. gefunden : Sepienpigment.

Schwarzer Farbstoff	*schleimart. Thierstoff*	CaO, MgO, CO_2	NaO, SO_3 NaCl
80,63	4,60	7,89	6,88

Der als schleimartiger Thierstoff bezeichnete Körper ist in Wasser wie Gummi löslich, der schwarze Farbstoff ist unlöslich in Ammoniak, wird nur sehr langsam durch Chlorkalk entfärbt und löst sich in starker Salpetersäure zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Die weifse Asche ist frei von Eisen, Phosphorsäure und Jod.

Noel (4) untersuchte die Galle eines an Gallenfistel Leidenden. Die grünlichgelbe, schwach alkalische, mit Wasser sich trübende Flüssigkeit hatte das spec. Gew. 1,0097, und enthielt in 100 Th. : Galle.

Wasser	*Cholesterin*	NaO, CO_2	NaCl	NH_4Cl	*Schwefels. u. phosphors. Kalk*	*Natronsalze von Phosphorsäure, fetten Säuren Gallensäuren, Farbstoff*
98,764	0,021	0,110	0,600	0,016	0,015	0,474

Als Reaction auf Galle empfiehlt Noel, ein Stück Filtrirpapier mit der zu untersuchenden Flüssigkeit einige Minuten in Berührung zu lassen und es nach dem Trocknen mit einem Tropfen reiner oder salpetrige Säure enthalten-

(1) Compt. rend. LIV, 660. — (2) Jahresber. f. 1857, 566; f. 1858, 577. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 34. — (4) J. pharm. [3] XLI, 354.

Galle. der Salpetersäure zu benetzen, wo eine violette, in Roth und Gelb übergehende Färbung auftritt.

Aus der nun erschienenen ausführlicheren Arbeit Strecker's (1) über die Bestandtheile der Schweinegalle entnehmen wir nur, zur Ergänzung des im Jahresbericht f. 1861, 797 Mitgetheilten, dafs das Cholin aufser in der Schweinegalle auch in der Ochsengalle und wahrscheinlich auch in der Galle anderer Thiere enthalten ist. Man gewinnt es aus frischer Ochsengalle durch Kochen derselben mit Barytwasser, Abfiltriren des dabei ausgeschiedenen Farbstoffs, Schleims, Cholesterins, Fetts und nochmaliges 12stündiges Kochen des mit viel Barythydrat versetzten Filtrats. Man fällt nun den Baryt (nebst Cholalsäure) durch Schwefelsäure aus und dampft das Filtrat mit etwas Schwefelsäure (zur Verjagung der Salzsäure) im Wasserbad ein. Der Rückstand wird mit Weingeist behandelt (wo neben schwefels. Salzen Taurin und schwefels. Glycocoll ungelöst bleiben) und die eingedampfte Lösung mit Bleioxydhydrat gekocht. Das Filtrat wird mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, nochmals verdampft und der Rückstand mit Weingeist aufgenommen. Durch Platinchlorid und Salzsäure erhält man aus der Lösung einen reichlichen Niederschlag von Cholinplatinchlorid, welches aus kaltem Wasser in schön ausgebildeten tafelförmigen Krystallen anschiefst.

F. Hoppe (2) folgert aus von Ihm angestellten Versuchen über die Anwesenheit von Gallensäuren im icterischen Harn und die Bildung des Gallenfarbstoffs, dafs die Gallensäuren sich im Harne finden, sowohl bei Icterus, als auch nach ihrer Injection in das Blut, und dafs Gallenfarbstoff an Orten und unter Verhältnissen entstehe, welche den Gedanken an seine Bildung aus Gallensäuren ausschliefsen. Er hält es mit Kühne für wahrscheinlich,

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 353; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 558; Chem. Centr. 1862, 782; Rép. chim. pure V, 159. — (2) Aus dem Arch. f. pathol. Anat. XXIV, 1 in Chem. Centr. 1862, 273.

dafs das Cholepyrrhin aus Blutfarbstoff im Blute in allen den Fällen entsteht, wo eine Lösung von Blutzellen durch irgend welche (in der angewendeten Quantität das Leben nicht zerstörende) Substanz, wie Wasser, gallens. Salze u. s. w. eintritt.

Fr. Raspe (1) fand in der Milch eines Bocks in 1000 Th. : Milch.

Wasser 836,9

	Casein u. Albumin	*Fett*	*Milchzucker*	*Salze*
feste Stoffe 163,1 =	42,9	70,6	49,6	7,2

Die Menge der festen Stoffe wurde durch Eindampfen von etwa 1 Grm. Milch in einer Schale bis zum schwachen und gleichmäfsigen Gelbwerden des Rückstandes ermittelt.

Covacs (2) theilt die Resultate einer Untersuchung des Parotidenspeichels mit. In 100 Th. wurden gefunden : Speichel.

Organ. Materie	*Aschenbestandtheile*	*Wasser*
0,603	0,818	98,579

Der eingetrocknete Speichel entwickelt mit Säuren Kohlensäure; er enthält einen schwefelhaltigen Eiweifskörper (Ptyalin), der sich in dem Verhalten von Albumin, Mucin und Caseïn unterscheidet. Die Analyse des trockenen Speichels ergab :

Kohlenstoff	*Wasserstoff*	*Stickstoff*	*Sauerstoff (Schwefel)*	*Asche*
22,62	3,38	5,09	11,36	57,52

Der Speichel verwandelt aufgelöstes Stärkmehl in kurzer Zeit in Zucker, er löst coagulirtes Albumin und Caseïn zu einer trüben schleimigen Flüssigkeit und besitzt demnach auch eine chemische Wirkung auf die Nahrungsstoffe.

W. Henneberg, F. Stohmann und F. Rautenberg (3) haben Untersuchungen ausgeführt über die Harn.

(1) Pharm. Zeitschr. f. Rufsland I, 275. — (2) J. pharm. [3] XLII, 92. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 181; Chem. Centr. 1863, 177; Rép. chim. pure V, 228.

Harn. Zusammensetzung des Harns von Pflanzenfressern (Ochsen) bei verschiedenem Futter. Sie ermittelten aufser Hippursäure, Harnstoff, Kochsalz und der Gesammtmenge des Stickstoffs, auch den Verdampfungsrückstand, die Aschenmenge, und den Kohlensäuregehalt der Asche des Harns. Sie beobachteten, dafs die *freie* Kohlensäure des Rinderharns genau mit der Kohlensäure der Harnasche, nach Abzug einer der gefundenen Hippursäure äquivalenten Menge, übereinstimmt und dafs der beim Verdampfen im Wasserstoffstrom bleibende Rückstand keine zweifach-kohlens. Salze mehr, sondern nur einfach-kohlens. Salze enthält. Der Harn ist am reichsten an Hippursäure (mit 2,1 bis 2,7 pC.) bei der Fütterung mit Cerealienstroh (Hafer- und Waizenstroh) mit geringem Zusatz von stickstoffreichem Bohnenschrot; bei der Fütterung mit Stroh und Heu von Leguminosen (Kleeheu und Bohnenstroh) findet eine Abnahme der Hippursäure auf 0,4 pC. und darunter statt; Heu von eigentlichen Gramineen (Wiesenheu) steht (mit 1,2 bis 1,4 pC. Hippursäure in Harn) etwa in der Mitte zwischen Cerealien- und Leguminosenfutter. Aufser dieser Art des Futters ist aber auch ein Zusatz von leicht verdaulichen Substanzen (Bohnenschrot, Stärke, Zucker, Oel) von Einflufs auf die Bildung der Hippursäure; je reichlicher dieser Zusatz bemessen wird, desto weniger Hippursäure und desto mehr Harnstoff findet sich im Harn. — Der Gehalt des Harns an zweifach-kohlens. Salzen ist von dem Gehalt des Futters an kohlens. oder pflanzens. Salzen abhängig. Die durch Einäschern in der Muffel bereitete Asche enthielt für je 100 Th. wasserfreier Futterstoffe : bei Kleeheu 2,4 Th., bei Bohnenstroh 1,6 Th., bei Wiesenheu 1,1 Th., bei Haferstroh 0,2 Th., bei Waizenstroh oder Bohnenschrot keine Kohlensäure. In Uebereinstimmung hiermit enthält der Harn bei Kleeheufutter die meiste Kohlensäure (mit 1,6 bis 1,8 pC.); sie fehlt ganz bei Fütterung mit Waizenstroh und Bohnenschrot. Der kohlensäurefreie Harn bei Waizenstrohfutter reagirte

sauer, bei allen übrigen Futterarten zeigte er alkalische Reaction. Die genannten Chemiker bestätigen noch die Beobachtung von Kraut (1), dafs der Harn von auf der Weide gehenden Kühen kohlensäurefrei ist und sauer reagirt, durch einen Controlversuch bei Fütterung mit Waizenstroh; Sie fanden, dafs bei einem Zusatz von 75 Grm. essigs. Kali zu der Strohration die Kohlensäure und damit die alkalische Reaction des Harns wieder auftrat. Harn.

H. Bence Jones (2) ermittelte durch eine Reihe von Versuchen bei zwei gesunden Männern die Aenderungen, welche der Harn bezüglich seines Gehalts an Hippursäure und an Harnsäure zeigte. Das eine leichtere Individuum secernirte im Harn in 24 Stunden 4,96 Gran Hippursäure und 4,74 Gran Harnsäure; das andere schwerere 6,5 Gran Hippursäure und 11,6 Gran Harnsäure. Bei letzterem stieg die Menge der Hippursäure (auf 1000 CC. Harn) von 4,51 Gran vor der Mahlzeit auf 5,94 Gran nach der Mahlzeit, die der Harnsäure von 6,05 Gran auf 9,45 Gran. — Die Hippursäure wurde durch Behandeln des zum Syrup verdampften Harns mit Salzsäure und Ausziehen mit Aether bestimmt.

R. L. Maly (3) spricht, gestützt auf eine Anzahl analytischer Versuche mit diabetischem Harn, die Ansicht aus, dafs der diabetische Procefs sich als eine krankhaft vermehrte regressive Muskelmetamorphose auffassen lasse.

E. Schunck (4) macht bezüglich des Zuckergehalts des Harns darauf aufmerksam, dafs er schon vor einigen Jahren in seiner Abhandlung über das Vorkommen des Indigs im Harn (5) nachgewiesen habe, dafs zuckerfreier Harn beim Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure reichliche braune Flocken absetze und dann mit Kupfersalz

(1) Jahresber. f. 1858, 573. — (2) Chem. Soc. J. XV, 81; Chem. Centr. 1862, 877; J. pr. Chem. LXXXIX, 190. — (3) Aus der Wien. med. Wochenschrift 1862, Nr. 20 und 21 in Chem. Centr. 1862, 385. — (4) Phil. Mag. [4] XXIII, 179. — (5) Jahresber. f. 1857, 564.

die Zuckerreaction gebe. Er theilt jetzt vorläufig mit dafs der Harn nach seinen Versuchen drei verschiedene Extractivstoffe enthalte, deren Zusammensetzung constant sei und welche in wässeriger Lösung mit starken Säuren zersetzt, neben einer braunen, pulverigen oder harzartigen stickstoffhaltigen Substanz eine Zuckerart liefern von der Zusammensetzung des Traubenzuckers, aber geschmacklos und unkrystallisirbar.

Harnsedimente. H. Bence Jones (1) hat Untersuchungen ausgeführt über die Zusammensetzung der amorphen Sedimente von harns. Salzen im gesunden Harn. Er fand, dafs diese (fast stets Krystalle von oxals. Kalk enthaltende) Sedimente, nach dem Auswaschen mit Wasser und schwachem Weingeist, eine stark alkalische Asche hinterlassen und beim Kochen mit Wasser sich nur theilweise, unter Rücklassung von Harnsäure, lösen. Die wässerige Lösung enthält Harnsäure, gebunden an Kali, Natron und Ammoniak, sie liefert beim Erkalten ein amorphes Sediment. Das ursprüngliche Sediment enthält, nach den Analysen von Jones, 91,0 bis 94,3 pC. Harnsäure, 3,5 bis 5,0 pC. Kalium, 1,3 bis 3,3 pC. Ammonium und 1,1 bis 1,8 pC. Natrium; die Menge der vorhandenen Harnsäure ist weit beträchtlicher, als die zur Bildung saurer harns. Salze erforderliche. In den amorphen Sedimenten sind nur selten Krystalle von Harnsäure zu beobachten; sie bilden sich in der Regel aber sogleich beim Waschen des Absatzes mit Wasser, mit Lösungen von Kochsalz oder von saurem phosphors. Natron, während beim Waschen mit Harn oder mit Alkohol keine Harnsäurekrystalle abgeschieden werden. Bisweilen löst sich das Sediment völlig und ohne Abscheidung krystallisirter Harnsäure in heifsem Wasser. In den durch Wasser zersetzbaren Sedimenten fand Jones

(1) Chem. Soc. J. XV, 201; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 872; J. pr. Chem. LXXXVIII, 153; Rép. chim. pure V, 431.

auf 11,3 bis 11,8 Th. gebundener 16,7 bis 24,3 Th. freier oder an saure harns. Salze nur so lose gebundener Harnsäure, daſs sie schon durch Behandeln mit kaltem Wasser in krystallinischer Form abgeschieden wurde. Amorphe oder körnige Absätze, welche dasselbe Verhalten zeigen und aus einer Verbindung von Harnsäure mit saurem harns. Salz bestehen, lassen sich künstlich erzeugen durch Auflösen von Harnsäure in Kali- oder Natronlauge und Versetzen der Lösung mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction. Auch eine Lösung der Säure in gewöhnlichem phosphors. Natron bildet beim Erkalten ein amorphes Sediment. Die künstlich dargestellte Kaliumverbindung zeigte bezüglich des Harnsäure- und Kaliumgehalts eine der Formel $C_{10}H_4N_4O_6$, $C_{10}H_3KN_4O_6$ annähernd entsprechende Zusammensetzung. Mehrere Harnsteine, welche Jones untersuchte, bestanden im Wesentlichen aus saurem harns. Ammoniak (mit wenig saurem harns. Kali und Natron); sie hinterlieſsen beim Kochen mit Wasser nur oxals. und phosphors. Kalk, aber keine Harnsäure. Die amorphen Harnsedimente haben demnach keine constante Zusammensetzung; sie bestehen aus einem Gemenge verschiedener harns. Salze, deren Form durch andere Harnbestandtheile modificirt ist. Harnsedimente.

Heintz (1) erinnert daran, wie Er schon 1845 angegeben habe, daſs die amorphen Harnsedimente stets harns. Ammoniak, harns. Natron und harns. Kalk, seltener harns. Kali und harns. Magnesia enthalten und daſs der Grund der amorphen Beschaffenheit der Sedimente die gleichzeitige Fällung dieser Salze sei, von welchen das Kalksalz stets ein feines amorphes Pulver bilde.

H. Bence Jones (2) beobachtete, daſs aus gesundem Harn sich Krystalle von phosphors. Kalk (2 CaO, HO,

(1) Chem. Soc. J. XV, 467; J. pr. Chem. LXXXVIII, 316; Chem. Centr. 1863, 524. — (2) Chem. Soc. J. XV, 8; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 688.

PO_5) absetzen, wenn derselbe mit etwas Chlorcalcium vermischt oder auch theilweise abgestumpft wird. Der krystallinische Absatz bildet sich, wenn ein Ueberschufs von phosphors. Kalk vorhanden oder wenn der Harn schwach sauer ist. Bei gröfseren Gaben von Kalksalzen, namentlich von essigs. Kalk, tritt der krystallinische phosphors. Kalk fast constant im Harn auf, wenn die schwach saure Reaction desselben die Krystallisation begünstigt.

Oel des Stinkthiers.

Auf Wöhler's Veranlassung hat Swarts (1) mit dem ölartigen, gelben, widerwärtig riechenden Secret der Analdrüsen des männlichen und des weiblichen nordamerikanischen Stinkthieres (wahrscheinlich *Mephitis mesomelas* Licht.) einige Versuche angestellt. Bei der Destillation von drei mit dem Oel getränkten Beuteln mit Wasser wurde eine kleine Menge farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel gewonnen, das 16 pC. Schwefel enthielt und aus wenigstens zwei verschieden flüchtigen Körpern bestand. Das aus Amerika erhaltene Oel gab bei der fractionirten Destillation zwischen 105 und 110° ein farbloses, mercaptanähnlich riechendes, bei 190 bis 200° ein dickflüssiges gelbliches Oel, und aus dem Rückstand wurde durch Destillation mit Wasser ein Oel erhalten, das mit dem aus den Beuteln identisch zu sein schien. Das mit dem Oel übergegangene Wasser enthielt einen stark riechenden, durch Metallsalze fällbaren Körper, aus dem sich durch Behandlung mit Bleioxydhydrat, neben Schwefelblei, eine flüchtige organische Base bildete, welche nach Thymianöl roch, alkalisch reagirte und mit Salzsäure starke Nebel erzeugte. Das salzs. Salz krystallisirte in feinen zerfliefslichen Prismen, auch das Platin- und Goldsalz waren krystallisirbar. Das Platinsalz enthielt 28,7 pC. Platin. Bei einem Versuch, das schwefelhaltige Oel durch Erhitzen

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 266; Göttinger Nachr. 1862, 265; Chem. Centr. 1862, 787.

mit Bleioxydhydrat in einer zugeschmolzenen Röhre in die Base zu verwandeln, bildete sich nur wenig Schwefelblei. Das Oel des Stinkthiers scheint eine eigenthümliche Wirkung auf die Harnorgane zu haben, sofern beim Arbeiten damit von heftigem Kopfweh begleitete Dysurie entsteht und der nach Moschus riechende Harn ein braunes, ebenso riechendes Sediment absetzt.

F. Hoppe (1) hat Untersuchungen über die Zusammensetzung des Zahnschmelzes ausgeführt. Er berechnet aus den Analysen verschiedener Sorten Schmelz die nachstehende procentische Zusammensetzung : Zahnschmelz.

	I	*II*	*III*	*IV*	*V*	*VI*	*VII*	*VIII*	*IX*	*X*	*XI*
PO_5, 3 CaO	67,78	75,28	76,89	82,48	85,31	85,54	82,55	85,34	86,22	84,20	89,44
CO_2, CaO	8,41	7,18	6,00	6,71	8,97	7,78	8,38	11,74	9,60	9,17	5,89
CaCl	Spur	0,23	?	0,46	0,62	0,65	0,44	0,59	0,57	0,66	0,80
PO_5, 3 MgO	1,57	1,72	1,08	1,62	2,00	1,68	2,01	0,65	1,28	1,23	4,96
PO_5, Fe_2O_3	?	0,63	Spur	0,92	0,89	1,81	0,54	0,36	0,76	?	?
In Wasser lösl. Salze		0,35	?	0,24	0,15	0,01	Spur	Spur	0,21	1,27	?
Lösl. org. Stoffe	22,29	1,23		2,55	0,71	0,27			0,51		
Unlösl. organ. Stoffe	—	14,36	15,43	7,16	1,35	2,89	4,54	1,24	1,81	3,47	?
Unlösl. Fe_2O_3		—	—	—	—	—	—	0,09	0,65	—	—

I, *II*, *III* ist Schmelz von neugeborenen Menschen, *IV* vom jungen Schwein, *V* vom erwachsenen Schwein, *VI* vom fossilen Rhinoceros, *VII* vom fossilen Elephanten, *VIII* vom Mastodon, *IX* vom Palaeotherium, *X* vom Pferde, *XI* vom Hunde. — Bei den fleischfressenden Thieren gelingt die Trennung des Schmelzes von den übrigen Zahnsubstanzen nur durch vorsichtiges Abfeilen; bei Wiederkäuern, Einhufern und Pachydermen, bei welchen der Schmelz massiger entwickelt ist, gelingt diefs leichter. Der noch nicht völlig entwickelte Schmelz ist reicher an organischen Stoffen, als der ausgebildete; die

(1) Aus dem Arch. f. pathol. Anat. XXIV, 13 in Chem. Centr. 1862, 289; J. pharm. [3] XLII, 171.

Zahnschmelz. Flüssigkeit, welche ihn im Zahnsäckchen umspült, reagirt stark alkalisch und enthält nur Spuren von Albumin. Aus dem Schmelze selbst läfst sich durch Wasser kein Albumin ausziehen; der schwach alkalische Auszug enthielt Spuren von Schwefelsäure, reichlicher Chlor. Beim Lösen des Schmelzes in Salpetersäure bleibt eine organische Masse, welche an Wasser einen durch Säuren fällbaren (im ausgebildeten Schmelze fehlenden) Albuminkörper abgiebt. Kohlensäure findet sich schon im jüngsten weichen Schmelze in geringer Menge; Fluor war im unentwickelten Schmelze vom Schweine nicht nachzuweisen, es findet sich aber in geringer (2 pC. Fluorcalcium nicht übersteigender) Menge im ausgebildeten Menschen-, Schweine- und fossilen Rhinocerosschmelze. Der Phosphorsäuregehalt des Schmelzes beträgt im Durchschnitt, mit geringen Abweichungen, 40 pC., der Kalkgehalt nahezu 53 pC. Auf 3 At. phosphors. Kalk ist, ähnlich wie im Apatit, im Durchschnitt 1 At. Kalk vorhanden, welcher an Kohlensäure, Chlor und Fluor gebunden ist. Die Härte des Menschen-, Hunde- und Pferdeschmelzes ist, auch in den verschiedenen Schichten, kaum verschieden von der des Apatits. Im polarisirten Licht zeigt er viel stärkere Doppelbrechung, als das Zahnbein und Cement. Sie ist etwa gleich stark bei den leicht isolirbaren Prismen des in der Entwickelung begriffenen Schmelzes, wie bei dem völlig entwickelten; bei ersterem zeigt sich aber die Doppelbrechung positiv, die bei letzterem negativ ist. Durch Erhitzen auf 800° wird der ausgebildete Schmelz negativ.

Knochen. J. P. Couërbe (1) hat die Zusammensetzung der Knochen (Kopf des Humerus) eines menschlichen Skeletts ermittelt, welches in einem steinernen Sarge unter den Wällen des Schlosses von Vertheuil gefunden wurde. Die Analyse ergab in 100 Th.:

(1) Compt. rend. LIV, 49.

CaO CO_2	3 CaO, PO_5	3 MgO, PO_5	Fe_2O_3 *)	SiO_3	Organ. Materie	Chlorüre
15,50	67,17	3,36	1,50	2,0	10,47	Spur.

Knochen.

*) Mangan- und thonerdehaltig.

Da die normalen Knochen etwa 33 pC. organischer Substanz enthalten, so sind demnach aus diesen Knochen im Laufe der Zeit 22,5 pC. verschwunden. Sofern nach einer Analyse von Vogelsang seit 1100 Jahren in der Erde liegende Knochen nur Spuren von organischer Materie enthielten, kommt Couërbe zu dem Schlufs, dafs für je 100 Jahre eine Abnahme des Gehalts an organischer Substanz um etwa 3 pC. stattfinde und dafs demnach die Knochen von Vertheuil (übereinstimmend mit anderen archäologischen Beobachtungen) 750 Jahr alt seien.

Ad. Göbel (1) hat den fossilen Rippenknochen der *Rhytina Stelleri* untersucht. A. vom Periost abgelöste Rindenschicht (in 99,7 Th. 66,7 Knochenerde und 33,0 organischer Substanz und Wasser enthaltend); spec. Gew. 2,1791. B. Knochen (in 100 Th. 68,8 Knochenerde und 31,2 organische Substanz und Wasser enthaltend); spec. Gew. 2,2113.

	3 CaO, PO_5	3 MgO, PO_5	CaO, CO_2	CaO, SO_3	Fe_2O_3	CaFl	Osseïn Fett	Wasser (bei 120°)
A.	58,48	1,26	6,94	—	Spur	Spur	26,08	6,95
B.	59,20	1,31	7,98	0,09	0,22	Spur	24,47	6,70

Hiernach ist die Zusammensetzung von der anderer Knochen nicht wesentlich verschieden und sein bedeutendes spec. Gewicht, Härte und Politurfähigkeit, welche den fossilen Rippenknochen dem Wallrofszahn gleichstellt, nur in der dichteren Textur begründet.

V. Schwarzenbach (2) fand in dem Knochen eines Ichthyosauruswirbels 83,2 pC. kohlens. Kalk, 10,2 pC. phosphors. Kalk, 3,7 pC. Eisenoxyd, 0,7 pC. in Salzsäure

(1) Petersb. acad. Bull. V, 188; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVI, 318. — (2) Aus der Würzburger naturw. Zeitschr. II, 100 in Chem. Centr. 1862, 768.

unlöslicher organischer Substanz, 2,6 pC. Kieselerde und Spuren von Magnesia.

Eischalen; Fischknochen.

B. Wicke (1) hat die Analyse der Eischalen verschiedener Vögel, der Schale und des Schalendeckels der Weinbergsschnecke (*Helix pomatia*) und von Fischknochen mit nachstehendem Resultat ausgeführt :

a. Eischalen:

	Ardea cinerea *Fischreiher*	*Larus argentatus* *Silbermöve*	*Phasianus colchicus* *Fasan*	*Anser domestic.* *Gans*	*Gallus domest.* *Huhn*	*Anas domestic.* *Ente*
Kohlens. Kalk	94,60	91,96	93,33	95,26	93,70	94,42
„ Magnesia	0,69	0,76	0,66	0,72	1,39	0,50
Phosphors. Salze	0,42	0,83	1,37	0,47	0,76	0,84
Organische Subst.	4,30	6,45	4,64	3,55	4,15	4,24

	b. Weinbergschnecke:		*c. Fischknochen:*	
	Gehäuse	*Deckel*	*Knochenschild* *Accipenser sturio*	*Gehörknöchelchen* *Gadus morrhua*
Kohlens. Kalk	96,07	86,75	3,42	90,03
„ Magnesia	0,98	0,96	0,22	0,22
Phosphors. Erden	0,85 (zusammen mit phosphors. Eisenoxyd)	5,36	47,37	0,54
„ Eisenoxyd		0,16	0,10	—
Kieselerde	1,15	0,35	—	—
Chlornatrium	—	—	1,18	—
Chlorkalium	—	—	0,18	—
Schwefels. Natron	—	—	0,41	—
„ Kalk	—	—	—	0,29
Organische Subst.	0,95	6,42	47,12	8,92

Fossiles Ei.

H. Rose (2) hat ein 252 Grm. wiegendes fossiles Ei untersucht, welches im Guano der Chincha-Inseln gefunden wurde. Die innere, krystallinische oder schwach bräunliche Masse enthielt neben wenig organ. Substanz :

Schwefels. Kali	*Schwefels. Ammon.*	*Chlorammon.*	*Chlornatrium*	*Summe*
70,59	26,55	1,25	0,65	99,04

Die Masse enthält demnach 2 Aeq. schwefels. Kali auf 1 Aeq. schwefels. Ammoniak, durch welche Salze die ursprünglichen Bestandtheile des Eies verdrängt wurden.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 78. — (2) Pogg. Ann. CXVII, 627; Leonhard und Bronner 1863, 465.

Die zum Theil noch vorhandene Schale enthielt in 100 Th.

CO_2	SiO_3	Org. Subst.	KO	Cl	CaO	3 CaO PO_5
0,91	0,45	2,07	2,33	8,84	0,34	77,82

Im Innern des Eies fand sich an einer Stelle eine geringe Menge einer schwarzen, in Kali löslichen Huminsubstanz abgelagert.

Haarballen der Wiederkäuer.

Rob. Hoffmann (1) fand in einem s. g. Haarballen, der den Dünndarm eines Schafes verstopfte, in 100 Th.: Wasser 4,1, Pflanzenfaser 38,0, in Wasser lösliche stickstoffhaltige Substanz 12,0, in Wasser lösliche Salze 3,7, in Wasser unlösliche Salze und Sand 10,8, Fett 8,8, andere organische Stoffe 22,3. Die kugelige Masse war dunkelocherbraun, an der Oberfläche glatt, innen verfilzt und langgestreckte Bastfasern enthaltend. Die Haarballen von Hornvieh bestanden aus Haaren.

(1) J. pr. Chem. LXXXVI, 118; Chem. Centr. 1862, 670.



Analytische Chemie.

Gasanalyse. O. Kersten (1) hat das Verfahren bei der Bunsen'schen Methode der Gasanalyse in der Weise modificirt, dafs die Eudiometer zur Ablesung der Gasvolume in Wasser eingesenkt werden. Sie sind zu diesem Zweck an ihrem offenen Ende mit einer angekitteten Schraubenhülse versehen, welche in die Schraubenmutter des Bunsen'schen Absorptiometers (2) pafst. Das Detail des Verfahrens hat Kersten an einem Beispiel erläutert. — Derselbe hat ferner über eine zum Ueberfüllen von Gasen geeignete Vorrichtung, sowie über Seine Berechnungsweise des Meniscusfehlers Mittheilung gemacht.

Sauerstoff. E. J. Maumené (3) schlägt zur directen Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen vor, die Verbrennung derselben mit Bleioxyd, das zur Verhütung des Schmelzens mit $^1/_4$ seines Gewichtes phosphorsaurem Kalk gemischt ist, auszuführen, Kohlensäure und Wasser wie gewöhnlich zu bestimmen, den Inhalt der Verbrennungsröhre, mit dem doppelten Gewicht Bleiglätte bedeckt, in einem Tiegel einzuschmelzen und das ausgeschiedene re-

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 281. — (2) Gasometr. Methoden, Braunschweig 1857, 46, Fig. 46. — (3) Compt. rend. LV, 432; J. pr. Chem. LXXXVIII, 185; Zeitschr. anal. Chem. I, 487; Chem. Centr. 1863, 49, 50.

ducirte Blei zu wägen. Der diesem Blei entsprechende Sauerstoff, von dem in der Kohlensäure und im Wasser enthaltenen abgezogen, giebt den gesuchten Werth. Maumené giebt an, dafs die Methode bei stickstofffreien Substanzen genaue Resultate liefert; bei stickstoffhaltigen habe Er sie noch nicht genügend geprüft. — Erlenmeyer (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs sie unanwendbar ist auf Substanzen, welche, wie Nitromannit, eine zur Verbrennung ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs genügende oder überschüssige Menge von Sauerstoff enthalten und dafs bei stickstoffhaltigen Substanzen in der Zersetzung der Stickstoffoxyde durch das vorgelegte Kupfer eine Fehlerquelle liegt, die nur durch Wägung des Kupfers vor und nach der Verbrennung ausgeschlossen werden kann. Die Redaction des chem. Centralblattes hat hervorgehoben, dafs auch Maumené's Methode nur eine Differenzbestimmung und ihr Resultat von der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs abhängig ist.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes der atmosphärischen Luft fand Pettenkofer (2) englische Schwefelsäure geeigneter als Chlorcalcium. 40 bis 45 Grm. dieser Säure, in einem eigenthümlichen Kugelapparate enthalten, absorbirten aus 150 Litern Luft, die in 24 Stunden hindurchgingen, das Wasser so vollständig, dafs eine darauf folgende, mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthaltende Röhre nur einige Milligramm an Gewicht zunahm, während in dieser Röhre bei Anwendung von Chlorcalcium statt des Schwefelsäurekugelapparates noch über 100 Milligrm. Wasser aufgenommen wurden. Wasser.

E. Nicholson (3) beschreibt zur volumetrischen Analyse des Wassers eine Modification der Anwendung einer titrirten Lösung von Seife und einiger anderer Rea-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 613. — (2) Aus Sitzungsber. der bayer. Acad. 1862, II, Heft 1, 59 in Zeitschr. anal. Chem. I, 488; Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 29. — (3) Chem. Soc. J. XV, 468; Chem. Centr. 1863, 502.

Wasser. gentien, wie sie ursprünglich von Clark und später in etwas veränderter Form von Boutron und Boudet vorgeschlagen worden ist. Er benutzt dabei eine in $^1/_{10}$ CC. (oder Grade) abgetheilte Bürette, jeder $^1/_{10}$ CC. ist demnach = 1°. Die Normalflüssigkeiten sind : 1) Eine alkoholische Lösung von Seife von der Stärke, dafs 20° (2 CC.) äquivalent sind 50 CC. eines Wassers, welches im Liter 0,1 Grm. kohlens. Kalk enthält, 22° der Seifenlösung erzeugen dann in 50 CC. eines solchen Wassers einen bleibenden Schaum; der hierzu erforderliche Ueberschufs von 2° ist bei jeder Bestimmung abzuziehen. Die Seifenlösung wird dargestellt durch Auflösen von weicher Kaliseife (der Londoner Pharmacopoe) ohne Anwendung von Wärme in einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser. Eine solche Lösung hat den Vortheil, dafs sie auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und nicht wie die Lösung der Natronseife erwärmt werden mufs. 2) Eine Lösung von salpeters. Baryt, welche im Liter 0,26 Grm. Salz enthält. 50 CC. dieser Lösung entsprechen 20°. 3) Eine Lösung von salpeters. Baryt, im Liter 1,3 Grm. Salz (50 CC. = 100°) enthaltend. 4) Eine Lösung von salpeters. Silber, 8,5 Grm. ($^1/_{20}$ Aeq.) im Liter. 5) Eine Lösung von oxals. Ammoniak, 0,355 Grm. ($^1/_{200}$ Aeq.) im Liter. 6) Eine Lösung von übermangans. Kali, 0,15 Grm. ($^1/_{1000}$ Aeq.) im Liter. Die Stärke dieser Lösungen ist so gegriffen, dafs man die Menge der zu bestimmenden Substanz in einem Liter Wasser erfährt, wenn man die Anzahl der verbrauchten Grade mit dem Aequivalentgewicht der Substanz multiplicirt. Das Verfahren selbst besteht in Folgendem : a. 50 CC. des zu analysirenden Wassers werden in einem etwa 3 Unzen fassenden Stöpselglas unter Umschütteln mit der Seifenlösung versetzt, bis ein irisirender grofsblasiger Schaum entsteht, der erst nach einigen Minuten zu einem Häutchen zusammensinkt, aber beim Schütteln wieder entsteht. Dieser Punkt ist bei einiger Uebung durch

einen kleinen Tropfen der Seifenlösung (etwa $^1/_6$ Grad) zu erreichen und man erfährt noch die Anwesenheit von 0,0005 Grm. Kalk im Liter. Die Anzahl der verbrauchten Grade entspricht (nach Abzug von 2°) der Härte, welche durch Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Kohlensäure bedingt ist. b. Die Menge des *Kalks* und der *Magnesia* und, durch Differenz, auch die der freien *Kohlensäure*, wird erhalten, wenn man 50 CC. des Wassers mit ein oder zwei Tropfen Schwefelsäure verdampft und die Auflösung des geglühten (oder mit Ammoniak neutralisirten) Rückstands in 50 CC. destillirtem Wasser wie oben auf die Härte prüft. Es bleibt Eisenoxyd ungelöst, dessen Betrag von der Kohlensäure abzuziehen ist. c. Zur Bestimmung des Kalks werden 50 CC. des Wassers mit 50 CC. oder wenn nöthig mit 100 CC. der normalen Lösung von oxals. Ammoniak vermischt, die warme Lösung nach einer Stunde filtrirt und der Oxalsäureüberschufs in dem auf 70° erwärmten Filtrat mit der Lösung des übermangans. Kali's titrirt. Die Differenz in CC. des verbrauchten Chamäleons und des oxals. Ammoniaks giebt die Härtegrade des Kalks. d. Zur Bestimmung der Alkalien wird der mit Schwefelsäure geglühte und wieder gelöste Rückstand von 50 CC. Wasser mit 20 CC. oder mehr der stärkeren Barytlösung vermischt. Sind keine schwefels. Alkalien mehr vorhanden, so ist der gefällte schwefels. Baryt in der Härte äquivalent dem Gehalt an schwefels. Erden und die durch Seifenlösung ermittelte Härte wird dann genau die der zugefügten Barytlösung sein. Wurden z. B. 20 CC. (= 40°) Barytlösung zu 50 CC. Wasser gefügt, welches 35° schwefels. Kalk und -Magnesia (im Ganzen dann 40 + 35) enthält, so werden 35° als schwefels. Baryt gefällt und es bleibt die Härte der zugefügten Barytlösung, nämlich 40°. War aber in dem Wasser schwefels. Natron vorhanden, neben schwefels. alkalischen Erden, so wird eine gröfsere Menge von schwefels. Baryt gefällt und die Härte wird entsprechend geringer als 40°.

Wasser.

Wasser. (Bei 20 CC. Barytlösung beträgt der zur Schaumbildung erforderliche und in Abzug zu bringende Ueberschufs der Seifenlösung $2^0,8$; bei 50 CC. [100^0] sind 4^0 abzuziehen.) e. Das *Chlor* wird in 50 CC. Wasser (oder bei geringem Gehalt in dem Rückstand von 500 CC.) durch die Silberlösung bestimmt. f. Die *Schwefelsäure* erhält man durch Vermischen von 50 CC. Wasser mit 10 CC. oder mehr der stärkeren Barytlösung und Ermittelung der Härte der Mischung durch die Seifenlösung. Der Verlust an Härte giebt die Grade der Schwefelsäure. g. Das *Eisen* wird wie gewöhnlich in dem Verdampfungsrückstand von 500 CC. Wasser mittelst übermangans. Kali bestimmt. Letzteres kann auch zur Ermittelung der organischen Substanzen dienen. — Nicholson zeigt an einem Beispiel, wie Er aus den erhaltenen Zahlen die Zusammensetzung nach Graden und nach Grm. im Liter oder Granen in der Gallone berechnet und wie sich, bei einiger Uebung, in einem Tage zwei bis drei Analysen ausführen lassen. Wegen der grofsen Empfindlichkeit der Seifenlösung für Kohlensäure ist es erforderlich, dafs das verwendete destillirte Wasser durch Kochen davon befreit ist. An der Luft stehend nimmt es 1 bis 2^0 Härte an.

Wasserstoffsuperoxyd. Schönbein (1) hat gefunden, dafs selbst die verdünntesten Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd aus Bleiessig (halbsaurem Salz) die Hälfte der Basis als Bleisuperoxyd fällen (2) und letzteres schon für sich, leichter aber bei Zusatz von Säuren, Jodkalium zersetzt. Schönbein empfiehlt demnach Bleiessig mit Jodkaliumstärkekleister als empfindlichstes Reagens für Wasserstoffsuperoxyd. Lösungen, welche von diesem nur $\frac{1}{3000000}$ enthalten, gaben noch sogleich eine deutliche blaue Färbung. Weniger empfindlich, etwa $\frac{1}{1000000}$ anzeigend, fand Schönbein

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 440. — (2) Vgl. auch S. 48.

den weifsen, durch Ferrocyankalium in Eisenoxydulsalzen erzeugten Niederschlag.

E. Ullgren (1) hat, behufs der Analyse von Roheisen, das von Brunner (2) angegebene Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs in der Art modificirt, dafs Er statt des zweifach-chroms. Kali's (welches durch Bildung eines unlöslichen Doppelsalzes leicht die vollkommene Oxydation erschwert) reine Chromsäure anwendet. 2 Grm. Roheisen werden zuerst mit einer Lösung von 10 Grm. Kupfervitriol in 50 Grm. Wasser bis zur Auflösung des Metalls gelinde erwärmt, die Flüssigkeit klar abgegossen und der Rückstand in einem Kolben mit etwa 25 CC. Wasser, 40 CC. (oder mehr) concentrirter Schwefelsäure und 8 Grm. Chromsäure (welche der erkalteten Mischung zuzufügen ist) bis zur vollendeten Gasentwickelung erwärmt. Das sich entwickelnde Gas (Kohlensäure und Sauerstoff) tritt zuerst in ein aufwärts gerichtetes leeres Kugelrohr (zur Condensation dss meisten Wasserdampfs), dann in einen etwa $^1/_4$ Liter fassenden Cylinder, welcher mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält, sodann durch ein vom Boden des Cylinders ausgehendes Rohr in eine mit Chlorcalcium gefüllte, 0,6 Meter lange U-Röhre und zuletzt in eine zur Absorption der Kohlensäure dienende, gewogene U-Röhre, welche zu $^9/_{10}$ ihrer Länge mit Kalihydrat getränkten Bimsstein und im übrigen Theil Chlorcalcium enthält. Nach beendeter Gasentwickelung werden mittelst eines Aspirators etwa 5 bis 6 Liter Luft durch den Apparat gesaugt. Den die Kohlensäure auch bei sehr rascher Entwickelung vollständig absorbirenden, mit Kali getränkten Bimsstein bereitet Ullgren durch Eintragen von zu kleineren Körnern zerstofsenem Bimsstein in eine etwas über 100° erhitzte Lö-

Kohlenstoff.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 59 (mit Abbildung des Apparats); Chem. Centr. 1862, 950; N. Arch. phys. nat. XVI, 79; Instit. 1863, 96; Rép. chim. pure V, 131. — (2) Jahresber. f. 1855, 775.

Kohlenstoff. sung von 1 Th. Kalihydrat in 3 bis 4 Th. Wasser, bis eine beinahe trockene Masse entsteht, welche in einem Glas geschüttelt wird, bis die Körner nicht mehr an einander kleben. Die Blofslegung der Kohle durch Behandlung mit Kupfervitriol ist defshalb erforderlich, weil bei manchen Arten von Roheisen die völlige Oxydation des Kohlenstoffs nur sehr langsam von Statten geht.

Gorup-Besanez (1) hat gefunden, dafs bei der Verbrennung bromhaltiger organischer Substanzen in der jetzt üblichen Weise die Bestimmung des Kohlenstoffs erheblich (bis zu 10 pC.) zu niedrig ausfallen kann. Er findet den Grund dieser mangelhaften Verbrennung in der Bildung von schmelzbarem Brommetall, welches unverbrannte Kohle umhüllt, und empfiehlt zur sichern Bestimmung des Kohlenstoffs in bromhaltigen organischen Substanzen folgendes Verfahren. In das hintere Ende der Verbrennungsröhre, die zu einer langen Bayonettspitze ausgezogen ist, bringt man eine 3 Zoll lange Kupferoxydschicht, dann einen Asbestpfropf und hierauf in einem Porcellanschiffchen des Gemenge der organischen Substanz mit etwa dem gleichen Gewichte geglühten Bleioxydes; durch einen zweiten Asbestpfropf wird letzteres von dem gekörnten Kupferoxyd, womit die Röhre nun fast gefüllt wird, getrennt und in den vordern Theil der Röhre wie gewöhnlich eine Schicht von chroms. Blei oder Kupferdrehspähnen gegeben. Bei der Verbrennung werden zuerst die vorderen, dann die hinteren Schichten zum Glühen erhitzt, hierauf das Porcellanschiffchen sehr allmälig und vorsichtig erwärmt und nach Beendigung der trockenen Destillation die Verbrennung im Sauerstoffstrom vollendet, wobei das Schiffchen nicht zu stark zu erhitzen und das Einleiten von Sauerstoff nicht zu lange fortzusetzen ist, um den Uebergang von Brom-

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 438; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 157 mit Bemerkungen von Erlenmeyer.

kupfer (oder Bromblei) in die Chlorcalciumröhre zu vermeiden.

Kohlensäure.

Um bei der Bestimmung der Kohlensäure in kohlens. Salzen mittelst des Mohr'schen Apparates (1) den Fehler zu beseitigen, welcher durch die Entwickelung von Salzsäure (aus chlorhaltigen Substanzen) veranlafst werden kann, wendet F. Stolba (2) zum Trocknen der Kohlensäure eine mit dem Apparat verbundene Probirröhre an, die mit Bimssteinstückchen gefüllt ist, welche in Kupfervitriollösung gekocht und darauf bis zur Entwässerung erhitzt worden sind. Die mit einem Quetschhahn verschlossene Kugelpipette des Apparates wird mit reiner Salzsäure gefüllt. Das Kupfervitriol nimmt sowohl den Wasserdampf als auch jede Spur von Salzsäure auf unter Bildung von Kupferchlorid und freier Schwefelsäure. Stolba empfiehlt zum völligen Austreiben der Kohlensäure schliefslich bis fast zum Kochen zu erhitzen und macht auf die (schon besprochene) (3) Thatsache aufmerksam, dafs der wieder erkaltete Apparat niemals dieselbe Menge von Feuchtigkeit an seiner Oberfläche verdichtet, wie vor dem Versuche. Der daraus hervorgehende, bis zu 10 Mgr. in minus betragende und folglich ein plus an Kohlensäure ergebende Fehler ist entweder durch Anwendung gröfserer Mengen von Substanz unmerklich zu machen, oder es ist die Gröfse desselben an dem leeren Apparat für den Tag des Versuchs zu bestimmen und in Rechnung zu bringen. Die von Stolba als Belege mitgetheilten Bestimmungen sind, unter Zuziehung dieser letzteren Correction, sehr genau. — Fresenius (4) hält jedoch die Benutzung dieser Correction für bedenklich.

(1) Lehrb. der chem.-anal. Titrirmeth., 2. Aufl., 1862, 100. — (2) Dingl. pol. J. CLXIV, 128 mit Abbildung; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 316; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 558. — (3) Mohr a. a. O. — (4) Zeitschr. anal. Chem. I, 368.

Kohlensäure. E. J. Reynolds (1) hat die zahlreichen Modificationen des Fresenius-Will'schen Kohlensäureapparates noch um eine vermehrt, deren Eigenthümlichkeit darin besteht, dafs das Fläschchen, welches die zur Entwickelung und zum Trocknen der Kohlensäure bestimmte Schwefelsäure enthält, die Einrichtung einer Spritzflasche hat und sich im Innern des Entwickelungsgefäfses befindet. Wir verweisen auf die durch eine Abbildung verdeutlichte Mittheilung.

Nach H. Rose (2) läfst sich die Kohlensäure in den kohlens. Salzen der Alkalien sehr genau aus dem Gewichtsverluste beim Schmelzen derselben mit zweifach-chroms. Kali bestimmen. Das kohlens. Salz wird in einem Platintiegel mit dem 5- bis 6fachen Gewichte zweifach-chroms. Kali's überschüttet und der Tiegel einige Zeit zum schwachen Rothglühen erhitzt. — Auch durch starkes Glühen mit dem mehrfachen Gewichte reiner pulveriger (amorpher oder krystallisirter) Kieselsäure lassen sich die kohlens. Salze vollständig zersetzen (3).

A. Müller (4) empfiehlt zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlensäure in Ackererde und überhaupt in Substanzen, welche flüchtige Bestandtheile enthalten, folgendes Verfahren. Die gewogene Substanz wird auf dem Boden einer flachen, mit aufgeschliffenem Deckel versehenen Glasbüchse von 100 Millim. Höhe und Durchmesser ausgebreitet und mit 15 bis 20 CC. Wasser übergossen; zu dieser Mischung wird ein Porcellantiegel mit etwa 15 Grm. einer starken, zur Zersetzung der kohlens. Salze bestimmten Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Milchsäure) gestellt und darüber auf einem passenden Dreifufs ein Gefäfs (Tintenfafs mit abgeschliffenem Rand) disponirt, das eine genau gewogene Menge Barytlösung enthält. Letztere

(1) Chem. News V, 142; Zeitschr. anal. Chem. I, 74. — (2) Pogg. Ann. CXVI, 131. — (3) Ebendaselbst 636. — (4) Aus Kongl. Vetensk. Ak. Förh. 1861 Januar in Zeitschr. anal. Chem. I, 147 mit Abbildung.

wird durch Mischen von Chlorbaryumlösung mit Natronlauge dargestellt und ihr Gehalt in 100 Grm. (nicht 100 CC.) alkalimetrisch bestimmt. Nachdem der Deckel, mit Talg bestrichen, luftdicht aufgelegt worden ist, bringt man durch gelindes Bewegen den Inhalt des Tiegels zum Ausfließen und überläßt den Apparat einige Tage oder überhaupt so lange sich selbst, als die Haut von kohlens. Baryt, wenn sie durch Umschwenken zum Niederfallen gebracht wurde, sich wieder erneuert. Man bestimmt dann das Gewicht des Barytgefäßes nebst Inhalt (zur Wägung ist dasselbe mit einer Glasplatte zu bedecken), saugt mittelst eines Hebers und einer Aspiratorflasche einen möglichst großen Antheil der klaren Barytlösung in ein tarirtes Gläschen, worin eine bekannte und überschüssige Menge von tritrirter Salpetersäure enthalten ist und bestimmt die Gewichtszunahme desselben. Durch Zurücktitriren der überschüssigen Salpetersäure findet man die Menge des in der zugewogenen Barytlösung noch enthaltenen Baryts. Bezeichnet W die Gewichtsmenge der absorbirten Kohlensäure, a die des Baryts vor der Absorption, c die des nach der Absorption titrirten Antheils der Barytlösung, b die Gewichtsmenge des Baryts in c, d die der gesammten Barytlösung nebst dem gefällten kohlens. Baryt und ist Kohlensäure.

$$G = \frac{BaO}{CO_2} = 3{,}477,$$

so folgt

$$W = \frac{ac - bd}{G(c - b) - b} = \frac{ac - bd}{3{,}477\,(c - b) - b}.$$

Der Kohlensäuregehalt der im Apparat eingeschlossenen atmosphärischen Luft ist schließlich nach dem mittleren Gehalt der Luft in Abrechnung zu bringen. — Enthält die untersuchte Substanz neben Kohlensäure noch andere flüchtige Säuren, so bestimmt Müller den Gehalt der Barytlösung vor und nach der Absorption gewichtsanalytisch durch Fällen mit Schwefelsäure.

Kohlensäure in atmosphärischer Luft.

Zur Bestimmung der Kohlensäure und des Wasserdampfes in der atmosphärischen Luft läfst Ch. Mène (1) ein bestimmtes Volum (55 Liter) der letzteren durch einen Aspirator ansaugen und zuerst durch einen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Liebig'schen Kugelapparat, sodann durch eine U-förmige Röhre, die mit Bimsstein, in Schwefelsäure getränkt, gefüllt ist und zuletzt durch eine Flasche mit 100 CC. Barytwasser von bekannter Stärke streichen. Die Gewichtszunahme der beiden Schwefelsäureapparate giebt die Menge des Wassers, die Titrirung des Barytwassers mit einer verdünnten normalen Salzsäure (unter Anwendung von Veilchentinctur als Indicator) die der Kohlensäure. Mène hat eine Reihe von Bestimmungen mitgetheilt, die nach diesem Verfahren ausgeführt wurden und bezüglich des Kohlensäuregehaltes sehr grofse Schwankungen zeigen (in 10000 Vol. bei Tage gesammelter Luft 0,7 bis 6 Vol.). Die so genaue Methode Pettenkofer's scheint Mène unbekannt zu sein.

M. Pettenkofer (2) hat zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der atmosphärischen (respirirten u. s. w.) Luft mittelst des von Ihm beschriebenen Verfahrens (3) das Kalkwasser durch Barytwasser ersetzt, weil dieses bei äquivalentem Gehalt eine intensivere Reaction auf Curcumapapier giebt, auch wegen seiner gröfseren Concentration nur in kleineren Volumen anzuwenden ist und ferner der kohlens. Baryt nicht, wie der amorphe kohlens. Kalk, alkalisch reagirt. Der Gehalt desselben wird mit einer Lösung von Oxalsäure titrirt, welche in 1 Liter 2,8636 Grm. krystallisirter Säure enthält, und von welcher 1 CC. folglich 1 Milligr. Kohlensäure gleichwerthig ist. Zu den

(1) Aus Ann. de la société des sciences industrielles de Lyon Nr. I, 9 in Rép. chim. appliquée IV, 478. — (2) Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 23; J. pr. Chem. LXXXV, 179; Zeitschr. anal. Chem. I, 492. — (3) Jahresber. f. 1857, 132.

S. 523 beschriebenen Versuchen benutzte Pettenkofer ein concentrirteres Barytwasser, wovon 30 CC. 90 CC. Oxalsäure sättigten und ein verdünnteres, das nur sein gleiches Volum Oxalsäure erforderte. Wesentlich für die Genauigkeit der Bestimmung sind : Abwesenheit alkalischen Staubes oder alkalischer Dämpfe (Tabaksrauch) in der Luft des Arbeitsraumes, sorgfältig bereitetes helles kalkfreies Curcumapapier und Abwesenheit ätzender Alkalien im Barytwasser. Um auf einen Gehalt an letzteren zu prüfen, titrirt man zuerst eine völlig klare Probe des Barytwassers, sodann eine zweite, welcher man gefällten reinen kohlens. Baryt zusetzt. Bei reinem Barytwasser geben beide Titrirungen dasselbe Resultat; bei Gegenwart ätzender Alkalien ist im zweiten Versuch mehr Oxalsäure erforderlich; man hebt den Einflufs dieses Alkaligehaltes durch Zusatz von wenig Chlorbaryum auf. Bei Beobachtung aller Cautelen stimmen mehrere Versuche auf $^1/_{10}$ CC. Oxalsäure (= $^1/_{10}$ Milligrm. CO_2) unter einander überein.

Wasserstoff und Grubengas in atmosphärischer Luft.

Um einen Gehalt der (atmosphärischen oder respirirten) Luft an Wasserstoff oder Grubengas nachzuweisen und zu bestimmen, leitet Pettenkofer (1) ein gemessenes Volum derselben unmittelbar durch einen Schwefelsäureapparat und Röhren mit titrirtem Barytwasser; ein anderes ebenfalls gemessenes Volum zuerst durch eine kleine, mit Platinschwamm gefüllte und zum Glühen erhitzte Verbrennungsröhre und aus dieser in die Absorptionsapparate. Den Mehrbetrag der im letztern Versuch gefundenen Mengen von Wasser und Kohlensäure betrachtet Pettenkofer als dem Gehalte der Luft an Grubengas und Wasserstoff entsprechend. — Fresenius (2) bemerkt hierzu, dafs in der Luft suspendirte organische Stoffe, sowie die Cautchoucröhren des Apparates bei dieser Bestimmungsweise einen Fehler veranlassen können.

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 31. — (2) Zeitschr. anal. Chem. I, 496; vgl. auch Karsten S. 106 dieses Berichts.

Jahn (1) hält es bei der Aufsuchung von Phosphor in feuchten organischen Gemengen für vortheilhaft, dieselben zuerst an der Luft und dann in gelinder Wärme auszutrocknen, wobei das Leuchten und die Bildung von Phosphorrauch, besonders wenn die trockene Masse zerrieben wird, sehr intensiv auftrete (2).

Phosphor. Fresenius und Neubauer (3) haben die neueren Methoden zur Nachweisung des Phosphors einer kritischen Prüfung unterworfen. Sie fanden bezüglich der von Scherer (Jahresber. für 1859, 662) als characteristisch empfohlenen Reaction (Schwärzung eines mit Silberlösung befeuchteten Papiers durch Phosphordampf), dafs dieselbe auch durch flüchtige, bei der Fäulnifs gebildete Säuren hervorgerufen werden kann; ferner, dafs sich dem durch Phosphordampf geschwärzten Silberpapier durch blofses Auskochen mit Wasser nicht aller Phosphor als Phosphorsäure entziehen läfst, weil ein Theil desselben in der Form von Phosphorsilber zurückbleibt und dafs, wenn man das Papier mit Königswasser oder Chlor behandelt, wie Scherer vorschreibt, mit einer gleich grofsen Probe des reinen Papiers ein Controlversuch vorzunehmen ist, da dieses häufig schon für sich die Reactionen der Phosphorsäure giebt. — Bei dem von Blondlot (Jahresber. für 1861, 821) beschriebenen Verfahren wird die Nachweisung metallischer Gifte im Rückstand durch die grofse Menge von gelöstem Zinksalz sehr erschwert. Fresenius und Neubauer ziehen es defshalb vor, den Phosphor in Dampfform durch einen Kohlensäurestrom auszutreiben. Die Substanz wird zu diesem Zweck mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert in einen Kolben gegeben, durch dessen Kork eine bis auf den Boden reichende Gas-

(1) Arch. pharm. [2] CXII, 22. — (2) Erhitzen auf einer Eisenplatte hat schon Orfila zu demselben Zweck empfohlen, Lehrbuch der Toxicologie, übersetzt von Krupp, 1852 I, 54. — (3) Zeitschr. anal. Chem. I, 336.

leitungsröhre eingesetzt ist, sowie eine Ableitungsröhre, die mit einem U- förmigen Glasrohr in Verbindung steht, welche neutrale Silberlösung enthält. Der ganze Apparat wird zuerst mit Kohlensäure gefüllt und der Kolben dann unter beständigem Hindurchleiten von Kohlensäure mehrere Stunden auf 60 bis 70° erhitzt. Der hiernach in der Silberlösung gebildete Niederschlag ist, wenn die Substanz unoxydirten Phosphor enthielt, immer phosphorhaltig und giebt nach sorgfältigem Auswaschen im Wasserstoffapparate (1) selbst in den kleinsten Mengen eine intensive Phosphorreaction. Um die nach dieser Methode gewonnenen Resultate gegen den Einwurf sicher zu stellen, dafs die Reaction durch eine Entwickelung von Phosphorwasserstoff aus der faulenden, nicht vergifteten, thierischen Substanz veranlafst sein könne, haben Fresenius und Neubauer sich durch den Versuch überzeugt, dafs solche Substanzen (wie faules Blut, Eingeweide), selbst wenn denselben vor der Fäulnifs eine erhebliche Menge von phosphors. Ammoniak-Magnesia zugesetzt wurde, bei ganz gleicher Behandlung wohl einen Niederschlag in der Silberlösung bilden, der jedoch keine Spur von Phosphor enthält. Phosphor.

Zur sichern Nachweisung des Phosphors unter allen Umständen, so lange derselbe noch nicht völlig in Phosphorsäure übergegangen ist, halten Fresenius und Neubauer die nachstehende Reihenfolge von Versuchen für die zweckmäfsigste. — 1. Man überzeugt sich, ob die Substanz beim Bewegen im Dunkeln leuchtet; einen kleinen Theil derselben prüft man hierauf in der von Scherer angegebenen Weise mit Papier, das mit Silberlösung und mit einem andern, das mit Bleilösung befeuchtet ist. Wird

(1) Fresenius und Neubauer wenden hierzu, wie Blondlot, einen eigenthümlichen, in der Abhandlung durch Zeichnung verdeutlichten Apparat an, der die Ansammlung gröfserer Mengen des Gases gestattet.

Phosphor. nur das erstere geschwärzt, so ist die Anwesenheit von Phosphor wahrscheinlich. — 2. Ein Theil der verdächtigen Masse wird hierauf nach Mitscherlich's Verfahren (Jahresber. für 1855, 779) behandelt; zeigt sich hierbei weder Leuchten in der Röhre, noch ausgeschiedener Phosphor im Destillat, so wird letzteres im Wasserstoffapparat geprüft. 3. Ergaben diese Versuche ein negatives Resultat, so ist die Substanz wie angegeben im Kohlensäurestrom mit vorgeschlagener Silberlösung zu erhitzen und der entstandene Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen im Wasserstoffapparate zu prüfen. — 4. Die Menge des Phosphors kann mit einer andern Portion nach dem von Scherer modificirten Verfahren Mitscherlich's bestimmt werden. Der als Vorlage dienende Kolben ist einerseits luftdicht mit der Kühlröhre, die in die vorgeschlagene Wasserschicht eintaucht, andererseits mit einer U-förmigen Röhre verbunden, welche neutrale Silberlösung enthält; die Destillation ist etwa $2^1/_2$ Stunden lang fortzusetzen. Sind Phosphorkügelchen im Destillate enthalten, so können diese für sich gewogen werden; das flüssige Destillat vereinigt man mit dem Inhalt der U-Röhre, oxydirt mit Königswasser und bestimmt nach der Abscheidung des Chlorsilbers die Phosphorsäure. Zeigte sich in der Vorlage kein Phosphor, so wird unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure der Inhalt der Vorlage zum Sieden erhitzt, um allen absorbirten Phosphordampf in die U-Röhre zu treiben, und dann nur mit dem Inhalte dieser letzteren wie angegeben verfahren; Täuschungen durch etwa bei der Destillation mit übergerissene Phosphorsäure werden auf diese Weise vermieden. — 5. Bereits verweste oder der Luft lange ausgesetzt gewesene Massen können immer noch einen Theil des Phosphors als phosphorige Säure enthalten. Man bringt in diesem Falle die Rückstände, welche bei den vorhergehenden Versuchen kein Resultat ergaben, in den Wasserstoffapparat, schlägt eine mit Silberlösung gefüllte Röhre vor und unterhält die Wasser-

stoffentwickelung Stunden lang, während der Apparat im Wasserbade erwärmt wird. Der (fast immer, auch bei Abwesenheit von Phosphor) entstandene Niederschlag ist dann selbstverständlich auf einen Phosphorgehalt zu prüfen; ein Theil desselben kann zur quantitativen Bestimmung verwandt werden.

Eine Zusammenstellung der zur Nachweisung des Phosphors in gerichtlichen Fällen bis jetzt vorgeschlagenen Methoden hat H. Ludwig (1) gegeben und das von Ihm und Mirus gelegentlich einer solchen Untersuchung befolgte Verfahren beschrieben.

Phosphorsäure.

A. Girard (2) hat gefunden, dafs bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach Reynoso's Verfahren (Jahresber. für 1851, 613) aus eisenoxyd- und thonerdehaltigen Flüssigkeiten fast die ganze Menge dieser Oxyde mit dem phosphorsäurehaltigen Zinnoxyd gefällt wird (3). Er empfiehlt defshalb, den ausgewaschenen Niederschlag nebst dem Filtrum mit wenig Königswasser zu behandeln, die nicht filtrirte Lösung mit Ammoniak zu übersättigen und mit überschüssigem Schwefelammonium einige Stunden zu digeriren, den Niederschlag von Thonerde und Schwefeleisen abzufiltriren und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser auszuwaschen. Aus dem Filtrat, das neben Zinnsulfid die ganze Menge der Phosphorsäure enthält, wird diese durch Zusatz von schwefels. Magnesia als phosphors. Ammoniakmagnesia gefällt. Das phosphorsäurehaltige Zinnoxyd kann auch unmittelbar mit Schwefelammonium digerirt werden; die Zersetzung erfordert jedoch in diesem Falle längere Zeit. — Die als Belege mitgetheilten Analysen zeigen eine genügende Genauigkeit.

(1) Arch. Pharm. [2] CXII, 1. — (2) Compt. rend. LIV, 468; Rép. chim. pure IV, 169; Bull. soc. chim. 1862, 20; Rép. chim. appliquée IV, 173; J. pr. Chem. LXXXV, 27; Zeitschr. anal. Chem. I, 366; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 345; Chem. Centr. 1862, 639, 896; Chem. News V, 281. — (3) Vgl. auch Bennett, Jahresber. f. 1853, 642.

Borsäure.

Marignac (1) hat zur Bestimmung der Borsäure die folgende Methode zweckmäßsig gefunden, bei welcher vorausgesetzt wird, dafs die Lösung nur Alkalisalze enthält. Unlösliche bors. Salze sind durch Schmelzen mit kohlens. Natron vorläufig zu zerlegen und ein etwaiger Kieselsäuregehalt aus der wässerigen Lösung des Schmelzproductes durch Chlorammonium oder kohlens. Ammoniak abzuscheiden. Die kieselsäurefreie Lösung wird mit Salzsäure neutralisirt, mit so viel Chlormagnesium (oder besser Chlormagnesium-Chlorammonium) versetzt, dafs auf einen Theil Borsäure wenigstens zwei Theile Magnesia vorhanden sind und hierauf unter Zusatz von Ammoniak (das keine Trübung hervorrufen darf, andernfalls ist mehr Salmiak zuzufügen) in einer Platinschale verdampft. Die Borsäure scheint in dieser Lösung als bors. Ammoniakmagnesia vorhanden zu sein und ist fest gebunden; doch ist es zweckmäfsig, die alkalische Reaction während des Verdampfens durch zeitweiligen Zusatz von Ammoniak zu unterhalten. Der getrocknete Rückstand wird zum Glühen erhitzt und sodann mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction ausgelaugt; der gröfsere Theil der Borsäure bleibt hierbei als Magnesiasalz zurück, ein kleiner Antheil geht in die Waschwasser über. Man wiederholt defshalb mit dem gesammten Filtrat die beschriebene Reihenfolge der Operationen und erhält selbst aus den hierbei gewonnenen Flüssigkeiten durch nochmaliges Verdampfen, Glühen und Auswaschen noch kleine Mengen von bors. Magnesia. Sämmtliche Rückstände werden vereinigt, im offenen Tiegel möglichst stark geglüht, um Spuren von Chlormagnesium zu zersetzen, gewogen und der Magnesiagehalt derselben entweder durch Lösen in einer Säure und Fällen als phosphors. Ammoniakmagnesia, oder

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 405; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 490; Chem. News VIII, 75.

alkalimetrisch durch Lösen in einem bestimmten Volum titrirter Schwefelsäure und Zurücktitriren bestimmt. Die Menge der Borsäure ergiebt sich aus der Differenz. — Hinterläfst die geglühte und gewogene borsäurehaltige Magnesia bei der Behandlung mit Säuren ein unlösliches, schweres graues Pulver (Platin aus der Schale), so ist das Gewicht desselben nach dem Auswaschen und Glühen zu bestimmen und in Rechnung zu bringen. — Marignac erhielt in mehreren Versuchen mittelst dieser Methode genaue Resultate; nichtsdestoweniger findet Derselbe darin einige sich zum Theil compensirende Fehler, insofern ein sehr kleiner Theil der Borsäure durch Verflüchtigung oder Lösung der Bestimmung entgeht und andererseits der Rückstand selbst nach heftigem und anhaltendem Glühen immer noch Spuren von Chlormagnesium enthält.

Zur Zerlegung der fluorbors. Salze empfiehlt Marignac (1), dieselben mit kohlens. Alkali zu schmelzen, die Schmelze in Wasser zu lösen, den gröfsten Theil (nicht die ganze Menge) des überschüssigen kohlens. Alkali's durch Erhitzen mit Salmiak zu zerlegen und die Lösung mit neutralem oder ammoniakalischem Chlorcalcium zu fällen. (Wird die Lösung angesäuert, so bildet sich wieder fluorbors. Salz.) Der Niederschlag von kohlens. Kalk und Fluorcalcium läfst sich leicht auswaschen; er wird getrocknet, schwach geglüht, mit Essigsäure verdampft und weiter wie gewöhnlich behandelt. In der von dem Chlorcalciumniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ist alle Borsäure enthalten und nach der Abscheidung des überschüssigen Kalks durch kohlens. und oxals. Ammoniak wie angegeben zu bestimmen. Fluorborsäure.

H. Lestelle (2) bestimmt die in der rohen Soda ent- Schwefel.

(1) In der S. 568 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. LV, 739; Ann. chim. phys. [3] LXVI, 172; Rép. chim. pure IV, 425; Instit. 1862, 376; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 28; J. pr. Chem. LXXXVIII, 445; Zeitschr. anal. Chem. II, 94; Chem. Centr. 1863, 192; Dingl. pol. J. CLXVI, 445; Chem. News VI, 313.

Schwefel. haltenen Schwefelmetalle nach einem volumetrischen Verfahren, welches sich auf die Unlöslichkeit des Schwefelsilbers und die Löslichkeit aller anderen Silbersalze in Ammoniak gründet. Die Normalflüssigkeit besteht aus einer Lösung von 27,690 Grm. Feinsilber in Salpetersäure, welche mit 250 CC. Ammoniak vermischt und dann auf 1 Liter verdünnt ist. Jeder CC. dieser Lösung entspricht 0,010 Grm. Einfach-Schwefelnatrium. Die zu analysirende Probe wird in Wasser gelöst, nach dem Zusatz von Ammoniak zum Sieden erhitzt und die Silberlösung aus einer in $^1/_{10}$CC. getheilten Bürette zugesetzt. Wenn der Schwefel nahezu ausgefällt ist, filtrirt man und prüft das Filtrat von Neuem, bis nach wiederholten Filtrationen ein Tropfen der Silberlösung nur eine schwache Trübung hervorruft. Bei einem sehr geringen Gehalt an Schwefelmetall ist eine Silberlösung anzuwenden, von welcher 1 CC. nur 0,005 Grm. Schwefelmetall entspricht. Lestelle giebt an, dafs gut bereitete Soda 0,10 bis 0,15 pC., sog. verbrannte Soda, wie sie durch zu lange Wirkung des Feuers entstehe, 4,5 und selbst 6 pC. Schwefelmetall enthalte. — Barreswil (1) vermifst in Lestelle's Mittheilung den Nachweis, dafs das gefällte Schwefelmetall unter allen Umständen dieselbe Zusammensetzung hat und dafs die Anwesenheit von Mehrfach-Schwefelmetall ohne Einflufs auf die Menge der verbrauchten Silberlösung ist. Auch hält Barreswil einen Zusatz von Chlorammonium beim Uebersättigen mit Ammoniak für nothwendig. — Kynaston (2) hat gegen Lestelle's Methode den Einwand erhoben, dafs in dem Gehalte der Soda an schwefligs. und unterschwefligs. Salz, die sich ebenfalls mit Silbersalzen umsetzen können, eine Fehlerquelle liege; Fresenius (3) fand jedoch diese Angabe ungegründet,

(1) Rép. chim. appliquée IV, 476. — (2) Chem. News VII, 12. — (3) Zeitschr. anal. Chem. II, 94.

sofern eine schwefelnatriumhaltige Lösung, für sich und nach Zusatz von schwefligs. oder unterschwefligs. Natron geprüft, (fast genau) dasselbe Volum an Silberlösung erforderte. Schwefel.

Mortreux (1) empfiehlt zur Bestimmung des Antheils von Schwefel, welcher in Schwefellebern in der Form von Schwefelmetall enthalten ist, eine gewogene Menge des zu prüfenden Productes in ausgekochtem Wasser zu lösen, die mit den Waschwassern vereinigte filtrirte Lösung unter möglichstem Luftabschlufs durch eine Lösung von Jod in Jodkalium (Jod 1 Th.; Jodkalium 1 Th.; Wasser 5 Th.) genau zu zersetzen (Ueberschufs an Jod ist zu vermeiden), den abgeschiedenen Schwefel durch wiederholtes Schütteln mit Schwefelkohlenstoff aufzunehmen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zu wägen.

W. Crossley (2) hat gefunden, dafs die Bestimmung des Schwefels (in Coaks und Kohle) durch Oxydation mit Salpetersäure, wiederholtes Eindampfen der Mischung mit neuen Mengen derselben Säure, schliefsliches Lösen des Abdampfrückstandes in Salzsäure und Fällen mit Chlorbaryum erheblich niedrigere Zahlen liefert, als bei dem Glühen mit einer Mischung von salpeters. Kali, kohlens. Alkali und Chlornatrium erhalten werden. Crossley vermuthet, dafs ein Theil der Schwefelsäure beim Eindampfen verflüchtigt wird und erhielt in der That bei gleichzeitiger Anwendung von Salpetersäure und salpeters. Kali richtigere Werthe. Crossley scheint übrigens nicht zu beachten, dafs dem schwefels. Baryt, welcher aus Flüssigkeiten gefällt wurde, die reich an Salpetersäure oder salpeters. Salzen sind, salpeters. Baryt hartnäckig anhaftet.

(1) J. pharm. [3] XLI, 42; Rép. chim. appliquée IV, 59. — (2) Chem. News V, 245; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. II, 95.

Schwefel.

V. Eggertz (1) hält zur Bestimmung des kleinen Schwefelgehaltes im Eisen, welcher dasselbe rothbrüchig machen kann, das folgende Verfahren für das Geeignetste. 5 Grm. des Metalls werden in Form feiner Feile in einem 500 CC. fassenden Becherglase mit 200 CC. Wasser übergossen und 10 Grm. chlors. Kali zugesetzt. Das mit einem convexen Glase zu bedeckende Gefäfs wird im Sandbade zum Sieden des Inhalts erhitzt, wonach man 60 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. anfangs tropfenweise, später, wenn die Gasentwickelung nachläfst, rascher zusetzt; die Auflösung des Eisens ist gewöhnlich nach halbstündigem Erhitzen beendet, worauf man das Ganze noch einige Zeit in gelindem Kochen unterhält. Sobald aller etwa ausgeschiedene Schwefel oxydirt ist, wird die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, der Rückstand in 10 CC. Salzsäure und 30 CC. Wasser aufgenommen und das Unlösliche abfiltrirt und ausgewaschen. Man erhitzt nun das etwa 150 CC. betragende Filtrat zum Sieden, setzt 2 CC. gesättigte Chlorbaryumlösung und nach der Abkühlung 5 CC. Ammoniakflüssigkeit von 0,95 spec. Gew. zu (um den gröfsten Theil der überschüssigen Säure zu sättigen) und bestimmt den gefällten schwefels. Baryt wie gewöhnlich. — Zur Prüfung von Eisenerzen nach diesem Verfahren sind mindestens 5 Grm. in der angegebenen Weise zu behandeln; wir übergehen Eggertz' ausführliche Angaben, wie ein hierbei ungelöst bleibender Rückstand aufzuschliefsen ist, da dieselben nichts Neues enthalten. — Eggertz hat weiter gefunden, dafs der Schwefelgehalt in Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl sich annähernd genau in der Weise bestimmen läfst, dafs 0,1 Grm. des fein gefeilten oder gepulverten Metalls in einer etwa 5 Zoll hohen Glasflasche, die 1,5 Grm. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,23 enthält, eingetragen und ein 0,6 Zoll breites

(1) Dingl. pol. J. CLXIV, 186.

und 0,03 Zoll dickes Silberblech (aus 75 Silber und 25 Kupfer bestehend) an einem Platindraht in die Flasche gehängt wird; der Draht wird mittelst eines nicht völlig schliefsenden Korks im Halse eingeklemmt. Die Flasche bleibt 15 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur sich überlassen, wonach das Silberblech, das hierbei weder feucht werden, noch sich über 25° erhitzen darf, je nach dem Schwefelgehalt des Eisens, eine verschiedene Färbung angenommen hat. Nach diesen Farben, von denen die schwächste messinggelb ist und bei gröfserem Schwefelgehalt in Tombackbraun, Blaubraun, Blau und Blaugrau übergeht, hat Eggertz eine Scala construirt, welche die den einzelnen Nuancen entsprechenden Schwefelmengen angiebt. Zur Prüfung von Eisenerzen dient der daraus unter Anwendung schwefelfreier Zuschläge erblasene Regulus von Roheisen. — Bezüglich der bei diesen Methoden zu beachtenden ausführlich beschriebenen Cautelen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

H. Schiff (1) erhielt bei der Bestimmung des Gehalts einer Lösung von unterschwefligs. Natron sowohl durch blofses Abdampfen und Wägen des trockenen Salzes, als durch Verwandeln desselben in schwefels. Salz genaue Resultate, während die Bestimmung des bei der Zersetzung durch Säuren ausgeschiedenen Schwefels etwas zu niedrig ausfiel. Nichtsdestoweniger möchte, bei der gewöhnlichen Verunreinigung der Hyposulfite durch schwefels. Salz, letztere Methode die genauere sein. Unterschweflige Säure.

R. Wildenstein (2) hat eine zur technischen Bestimmung der Schwefelsäure geeignete Titrirmethode beschrieben, die im Wesentlichen darin besteht, die Schwefelsäure mittelst einer normalen Chlorbaryumlösung auszufällen und den Ueberschufs der letzteren durch eine nor- Schwefelsäure.

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 443. — (2) Zeitschr. anal. Chem. I, 323; im Ausz. Dingl. pol. J. CLXVII, 186.

Schwefelsäure.

male Lösung von neutralem chroms. Kali zu bestimmen. Als Probeflüssigkeiten sind erforderlich : 1) eine Lösung von Chlorbaryum, wovon 1 CC. etwa 0,015 Grm. Schwefelsäure entspricht; 2) eine Lösung von neutralem chroms. Kali, von welcher 1 CC. ungefähr 0,01 Grm. Schwefelsäure äquivalent ist. Beide Lösungen sind entweder mit reinen Salzen darzustellen, oder durch eine gewichtsanalytische Bestimmung auf ihren Gehalt zu prüfen. Die zu untersuchende Substanz wird in wenig Wasser gelöst, die zum Sieden erhitzte Lösung mit der titrirten Chlorbaryumlösung in schwachem Ueberschuſs versetzt, einige Minuten im Kochen unterhalten und dann mit der normalen Lösung von chroms. Kali bis zur gelben Färbung zurücktitrirt. Bei Anwesenheit von freier Säure ist diese vor dem Zurücktitriren mit kohlensäurefreiem Ammoniak zu übersättigen. Ein etwaiger erheblicher Ueberschuſs von chroms. Kali kann durch, bis zur Entfärbung zuzusetzende, Chlorbaryumlösung bestimmt werden. — Wildenstein hat Belege für die Brauchbarkeit der Methode (bei reinen schwefels. Salzen) mitgetheilt und hervorgehoben, daſs sich dieselbe auch zur Bestimmung anderer Säuren, sofern dieselben unlösliche Barytsalze bilden, anwenden lasse. Selbstverständlich wird sie jedoch, da sie eben deſshalb die Abwesenheit aller anderen durch Chlorbaryum aus neutraler Lösung fällbaren Säuren voraussetzt, nur in seltenen Fällen eine richtige Bestimmung der Schwefelsäure geben können. Auch hat sich Wildenstein diesen Umstand nicht verhehlt und in einer zweiten Mittheilung (1) ein Verfahren beschrieben, die Schwefelsäure direct aus saurer heiſser Lösung durch normale Chlorbaryumlösung zu fällen. Das Eigenthümliche von Wildenstein's Modification dieser oft versuchten Methode besteht in der Anwendung eines Apparates, welcher gestattet, ohne Ver-

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 432, mit Abbildung; Chem. Centr. 1863, 223.

lust beliebig oft klar filtrirte Proben zu nehmen. Wildenstein verwendet hierzu eine Glasflasche von etwa 900 CC. Capacität, deren Boden abgesprengt wurde; der Hals derselben wird durch einen Kork verschlossen, in welchem man eine Trichterröhre so befestigt, daſs der vor der Lampe abwärts gebogene Trichter in das Innere der Flasche ragt. Die Oeffnung des Trichters wird mit Filtrirpapier, zwischen zwei Lagen von Musselin, überbunden; das aus der Flasche hervorragende Ende der Trichterröhre ist durch Cautchouc und Quetschhahn mit einer Ausfluſsröhre versehen. Bei der Titrirung steht die Trichteröffnung unter dem Flüssigkeitsspiegel; man erhält demnach durch Oeffnen des Quetschhahns eine klare Probe der Mischung, welche geprüft und in die Flasche zurückgegeben werden kann. Bezüglich des Details der Ausführung, das sich ohne Zeichnung nicht verständlich wiedergeben läſst, verweisen wir auf die Abhandlung.

Marignac (1) erhielt bei Versuchen, den Fluorgehalt eines Gemenges von kohlens. Kalk und Fluorcalcium durch heftiges Glühen aus der entwichenen Kohlensäure (durch Differenz) zu bestimmen, ungenügende Resultate, da das Fluorcalcium durch Zutritt von feuchter Luft beim Glühen theilweise zersetzt wird. Auch das S. 569 dieses Berichtes beschriebene Verfahren gab bei der Analyse sehr fluorreicher Substanzen (wie Fluorborkalium), nicht aber bei fluorärmeren einen nicht unerheblichen Verlust an Fluor, welcher nach Marignac's Ansicht durch Anwendung von ätzendem Alkali statt des kohlens. beim Schmelzen vermieden werden könnte. Fluor.

Nach M. Siewert (2) gelingt es nicht, in einer Lösung, welche neben Chlornatrium noch unterschwefligs. Salz und Schwefelmetall enthält, das Chlor durch Titriren Chlor.

(1) In der S. 568 angef. Abhandl. — (2) Zeitschr. f. die ges. Naturw. XIX, 247.

mit Silberlösung unter Benutzung von chroms. Kali als Indicator zu bestimmen, wie Mohr (1) angiebt. Siewert schlug defshalb den Weg ein, die Gesammtmenge von unterschwefligs. Natron und Schwefelnatrium durch ein gemessenes Volum von Hundertel-Normaljodlösung zu zersetzen und dann Jod- und Chlornatrium gemeinschaftlich mit Zehntel-Normalsilberlösung zu bestimmen. Es ist dabei zweckmäfsig, die mit Jod titrirte Flüssigkeit vor dem Zusatz von Silberlösung 1 bis 2 Stunden stehen zu lassen.

Unterchlorige Säure (Prüfung des Chlorkalks). Die längst bekannte Methode (2), den Gehalt des Chlorkalks an bleichendem Chlor durch Zusatz einer bekannten überschüssigen Menge von Eisenoxydulsalz und Zurücktitriren mit Chamäleon zu bestimmen, ist von A. Ewert (3) als neu beschrieben worden. Zweckmäfsig wird jedoch die von Demselben gewählte Art des Verfahrens, die angesäuerte Lösung von schwefels. Eisenoxydulammoniak der Chlorkalkmischung tropfenweise zuzusetzen, wohl nicht genannt werden können.

Chlorige Säure. Nach E. Lenssen (4) zeigen verdünnte, schwach angesäuerte Lösungen von Eisenoxydulsalzen mit chloriger Säure vorübergehend eine helle Amethystfarbe, im durchfallenden Licht am besten zu beobachten. Concentrirte oder sehr saure Lösungen geben die Reaction nicht.

Chlorsäure. F. Sestini (5) hat auf die von Ihm beobachtete Thatsache (6), dafs verdünnte Chlorsäure durch Wasserstoff im *status nascens* leicht in Salzsäure verwandelt wird, ein umständliches Verfahren zur Prüfung des käuflichen chlors.

(1) Lehrb. d. Titrirmethode, 2. Aufl., 422. — (2) Jahresber. f. 1851, 635. — (3) J. pr. Chem. LXXXVII, 470; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 288; Zeitschr. anal. Chem. II, 93; Rép. chim. pure V, 263; aus polyt. Centralbl. 1863, 410 in Rép. chim. appliquée V, 185 mit Bemerkungen von Scheurer-Kestner. — (4) Zeitschr. anal. Chem. I, 165. — (5) Ricerca dei Chlorati e Saggio quantitativo del Chlorato di Potassa del Commercio, Pisa 1861; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 500. — (6) Vgl. übrigens L. Gmelin's Handb., 5. Aufl., I, 750.

Kali's gegründet, bezüglich dessen wir auf Seine Notiz verweisen.

Béchamp (1) empfieht zur Darstellung eines für die Jodreaction geeigneten Stärkmehls, Kleister mit $^{1}/_{10}$ des Stärkmehlgewichtes an gesättigter Aetzkalilösung zu kochen, bis sich derselbe völlig verflüssigt hat, die Flüssigkeit mit Wasser zu verdünnen, mit Essigsäure zu übersättigen und mit Alkohol zu fällen; der voluminöse Niederschlag ist zuerst mit Alkohol von 60 VolumpC., dann mit schwefelsäurehaltigem und zuletzt wieder mit reinem Alkohol von derselben Stärke zu waschen und zu trocknen. Zum Gebrauch wird das getrocknete Präparat in heifsem Wasser vertheilt. — Zur Abscheidung sehr kleiner Spuren von Jod benutzt Béchamp salpetrigs. Bleioxyd in Verbindung mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure. Jod.

C. Ullgren (2) hat das Verfahren beschrieben, nach welchem er den Stickstoffgehalt des Roheisens ermittelt. Zur Bestimmung des Stickstoffes, der bei der Auflösung des Eisens in Säuren Ammoniak bildet, behandelt man 2 Grm. Roheisen mit einer Auflösung von 10 Grm. Kupfervitriol und 6 Grm. Chlornatrium bis zur Lösung des Eisens und destillirt dann die Flüssigkeit nach Zusatz von Kalkhydrat (aus 6 Grm. Aetzkalk mit aufgekochtem destillirtem Wasser frisch bereitet) auf etwa die Hälfte ab. In dem Destillat wird der Ammoniakgehalt durch Titrirung ermittelt. Löst man das Eisen in Salzsäure, so wird, nach Ullgren's Beobachtung, namentlich beim Erwärmen, ein kleiner Theil des sich bildenden Ammoniaks mit den Dämpfen fortgeführt. Zur Bestimmung des Stickstoffs, der in den kohligen Resten nach der Auflösung des Roheisens in Salzsäure verbleibt, verbrennt Stickstoff.

(1) Aus Bull. de la soc. d'encour. 1861, 187 in Dingl. pol. J. CLXV, 67; theilweise in Zeitschr. anal. Chem. I, 466. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 70 (mit Abbildung des Apparats); im Ausz. Chem. Centr. 1862, 952; N. Arch. ph. nat. XVI, 79; Rép. chim. pure V, 132.

Stickstoff. Ullgren dieselben mit (möglichst oxydulfreiem) schwefels. Quecksilberoxyd, analog wie bei einer Stickstoffbestimmung nach dem Verfahren von Dumas. Man bringt in das hintere Ende eines etwa 30 CC. fassenden Verbrennungsrohrs ungefähr 12 Grm. Magnesit (oder zweifach-kohlens. Natron), dann, getrennt durch einen Asbestpfropf, die bei 130° getrocknete Mischung von 0,1 Grm. der Kohle mit 3,5 bis 4 Grm. schwefels. Quecksilberoxyd. Der Rest des Rohrs wird (nach einem Asbestpfropf) mit grobem Bimssteinpulver gefüllt, welches (zur Absorption der schwefligen Säure) mit einer heifsen concentrirten Lösung von zweifach-chroms. Kali getränkt ist. Das Verbrennungsrohr steht mit einem Absorptionsrohr in Verbindung, dessen oberes engeres Stück in 20 CC. getheilt ist; an dem unteren weiteren Drittel befindet sich eine etwa 40 CC. fassende Kugel. Man füllt das Verbrennungsrohr durch Erhitzen der Hälfte des kohlens. Salzes zuerst mit Kohlensäure und bringt dann in die mit Quecksilber gefüllte Absorptionsröhre concentrirte Kalilauge und 10 CC. einer gesättigten Lösung von Gerbsäure (zur Absorption des Sauerstoffs), so dafs der obere Theil des Rohrs und die Kugel davon erfüllt wird. Die Stelle des Verbrennungsrohrs, wo die Mischung liegt, wird nun anfangs gelinde, dann rasch zum Glühen erhitzt, so lange sich noch Gas entwickelt und nach dem Erhitzen der zweiten Hälfte des kohlens. Salzes das Volum des Stickstoffs wie gewöhnlich ermittelt. Im Roheisen fand Ullgren in dieser Weise 0,605 pC. und mit Hinzurechnung des als Ammoniak bestimmten 0,708 pC. Stickstoff.

Um der bei dieser Stickstoffbestimmung bisweilen eintretenden Bildung von Kohlenoxyd vorzubeugen, empfiehlt Ullgren in einer weiteren Notiz (1), vor der Mischung von Quecksilbersalz und Kohle einen Asbest-

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXV, 40.

pfropf und ein wieder getrocknetes Gemenge von grobem Bimssteinpulver und befeuchtetem schwefels. Quecksilberoxyd in einer Länge von 2 Zoll anzubringen. Nach der Verdrängung der Luft aus dem Rohr erhitzt man zuerst dieses Gemenge und dann die Stelle, wo die Kohle liegt.

Salpetrige Säure.

Nach Schönbein (1) wird eine wässerige Lösung von Pyrogallussäure durch die kleinsten Mengen von salpetriger Säure noch deutlich gebräunt und ist defshalb für letztere ein fast eben so empfindliches Reagens, als mit Schwefelsäure angesäuerter Jodkaliumstärkekleister. Salpetrigs. Salze geben die Reaction nur bei Zusatz einer stärkeren Säure (verdünnter Schwefelsäure); Wasser, das nur $^1/_{50000}$ salpetrigs. Kali enthält, zeigt dann die Bräunung noch auffällig.

S. Feldhaus (2) hat das zur volumetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure im freien Zustande und in ihren Salzen früher (3) von Ihm beschriebene Verfahren in Folge einer Angabe von Mohr (4) abermals geprüft und dessen Werth durch Vergleich mit den gewichtsanalytischen Methoden festzustellen gesucht. Er erhielt bei der Titrirung von reinem salpetrigs. Silber mit vollkommen reinem übermangans. Kali genaue Resultate, wenn die Lösung des salpetrigs. Salzes genügend (auf das 2000fache des Aequivalentes der salpetrigen Säure) verdünnt war. Bei geringerer Verdünnung konnte Stickoxyd durch den Geruch wahrgenommen werden. Auch der Gehalt der rothen rauchenden Salpetersäure an Untersalpetersäure läfst sich nach Feldhaus annähernd genau durch Titriren der bei der Zersetzung mit Wasser nach der Gleichung $2\,NO_4 = NO_5 + NO_3$ gebildeten salpetrigen Säure bestimmen, wenn man die Säure durch vorsichtiges Eingiefsen in vieles (mehr als das 100fache Volum) Wasser unter Um-

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 319. — (2) Ebendaselbst 426; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 528. — (3) Jahresber. f. 1860, 632. — (4) Lehrb. d. chemisch-anal. Titrirmeth., 2. Aufl., 192.

Salpetrige Säure.

rühren verdünnt; andernfalls macht die reichliche Entwickelung von Stickoxydgas jede Bestimmung unmöglich. — Die Bestimmung durch Harnstoff (dieselbe wurde in einem Berzelius-Rose'schen Kohlensäureapparat ausgeführt und zur Zersetzung des Nitrits verdünnte Salpetersäure tropfenweise zu der harnstoffhaltigen Lösung desselben zugesogen), bei welcher Feldhaus die von Ludwig gegebene Formel (1), wonach 72 Gewichtsverlust 38 salpetriger Säure entsprechen, anwandte, ergab ungenaue und schwankende Resultate. — Bei der Bestimmung mit Bleisuperoxyd wurde stets ein zu hoher Werth erhalten, ohne dafs es Feldhaus gelungen wäre, den Grund dieses Fehlers aufzufinden.

Abweichende Ergebnisse erhielt J. Lang (2), von welchem gleichfalls Mittheilungen über die Bestimmung der salpetrigen Säure vorliegen. Lang verwirft sowohl die Titrirung mit Chromsäure als die mit übermangans. Kali, letztere, weil die Beendigung der Reaction sich nicht mit Sicherheit erkennen lasse. Bei der Bestimmung mit Harnstoff (die Entwickelung von Stickoxyd wurde durch Zusatz von salpeters. Harnstoff vermieden, die entwickelte Kohlensäure an Kalk gebunden und das Kalksalz bestimmt) wurde in allen Fällen weniger Kohlensäure erhalten, als der angegebenen Gleichung entspricht. Genauere Resultate, durchschnittlich jedoch etwas zu hoch, erhielt Lang beim Erhitzen der salpetrigs. Salze mit einem bekannten Volum einer titrirten Lösung von Eisenchlorür unter Zusatz von Salzsäure in einer mit Wasserstoff gefüllten Retorte und schliefsliches Titriren des rückständigen Eisenchlorürs, wonach die salpetrige Säure aus dem gebildeten Eisenchlorid nach der Gleichung $NO_3 + 2 FeCl + HCl = NO_2 + Fe_2Cl_3 + HO$ berechnet wurde. —

(1) Jahresber. f. 1859, 618. — (2) Aus Kongl. Vetenskab. Akad. Handlingar 1860, III, Nr. 11; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVI, 303; Zeitschr. anal. Chem. I, 484.

Als einfacher und ungefähr von demselben Grade der Genauigkeit empfiehlt Lang die Bestimmung mit Bleisuperoxyd in der Weise, dafs eine bekannte Menge des letzteren, vollkommen rein und bei 110° getrocknet, mit der verdünnten Lösung (1 Grm. Salz in 100 CC. Wasser) unter Zusatz von Essigsäure, die mit ihrem 10 bis 12fachen Vol. Wasser verdünnt wurde, 12 Stunden lang bei 30 bis 40° in Berührung bleibt; die Wägung des gewaschenen und getrockneten Rückstandes ergiebt die zur Berechnung erforderliche Kenntnifs des in Lösung gegangenen Antheils.

Salpetersäure.

Nach einer vorläufigen Mittheilung hat W. Wolf (1) bei öfterer Anwendung des von Schulze (2) beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung der Salpetersäure es vortheilhaft gefunden, das platinirte Zink durch ein Gemenge von Zink- und Eisenfeile zu ersetzen, das eine ungleich kräftigere, wasserzersetzende Wirkung zeigt. (Nach Runge (3) verhält sich der Gewichtsverlust des Zinks, wenn es für sich, oder mit Platin oder mit Eisen verbunden in eine Lösung von 1 Th. Aetzkali und 4 Th. Wasser eingetaucht wird, wie 1 : 11 : 148.) Statt der concentrirten Kalilauge wendet Wolf eine verdünntere Natronlauge an (1 Th. Aetznatron in 7 bis 8 Th. Wasser), die eine gleichmäfsigere Wasserstoffentwickelung veranlafst; die dabei stattfindende Ausscheidung von etwas Zinkoxyd ist ohne Einflufs auf das Resultat. — Auch bei Benutzung von platinirtem Zink hält Wolf verdünntere Natronlauge für zweckmäfsiger, da die concentrirte sich anfangs heftig mit dem Metall erhitzt und das Platin sich dann häufig vom Zink ablöst.

Auch A. V. Harcourt (4) hat ein Verfahren zur Bestimmung von Salpetersäure und salpetriger Säure be-

(1) Chem. Centr. 1862, 379. — (2) Jahresber. f. 1861, 835. — (3) Pogg. Ann. XVI, 129. — (4) Chem. Soc J. XV, 381; J. pr. Chem. LXXXVIII, 424; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 314; Zeitschr. anal. Chem. II, 14.

Salpetersäure.

schrieben, welches von dem von Schulze angegebenen nur darin abweicht, dafs Letzterer platinirtes Zink, statt Zink und Eisen anwendet. Harcourt erhitzt das salpeters. Salz (0,5 Grm.) mit Kalilauge, überschüssigem granulirtem Zink und reiner Eisenfeile in einem Destillationsapparat, der so construirt ist, dafs das sich neben Ammoniak entwickelnde Wasserstoffgas (ähnlich wie bei einer Stickstoffbestimmung) in der Vorlage mit einem gemessenen Volum titrirter Schwefelsäure in vielfache Berührung kommt. Mit Kali- und Barytsalpeter wurden sehr genaue Zahlen erhalten; bei salpeters. Blei fiel der gefundene Stickstoffgehalt um 0,3 bis 0,7 pC. zu niedrig aus.

H. Rose (1) hat die Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure einer kritischen Prüfung unterworfen und über das Ergebnifs in einer eingehenden Abhandlung berichtet, welcher wir Folgendes entnehmen.

Als zweckmäfsiges und bei allen salpeters. Salzen anwendbares Verfahren empfiehlt Rose Destilliren mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure und Auffangen des Destillats in einem bekannten Volum einer titrirten alkalischen Lauge (2). Zur Destillation dient eine kleine tubulirte Retorte, deren etwas ausgezogener Hals abwärts gebogen und mit einer eigenthümlichen, in der Abhandlung durch Zeichnung verdeutlichten Vorlage luftdicht verbunden ist. In die Vorlage wird eine genügende gemessene Menge der Kali- oder Natronlauge, in die Retorte das salpeters. Salz und die Schwefelsäure (auf 1 Grm. Salpeter 5 CC. concentrirte Schwefelsäure und 10 CC. Wasser) gegeben. Die Retorte wird bis an den Hals in das Sandbad eingesenkt, in welchem auch ein Thermometer befestigt ist und auf 160° oder höchstens 175° so lange erhitzt, bis die Destil-

(1) Pogg. Ann. CXVI, 112; Zeitschr. anal. Chem. I, 304; Dingl. pol. J. CLXVI, 351; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 541; Rép. chim pure V, 24; Chem. News VII, 195. — (2) Vgl. Gladstone, Jahresber. f. 1854, 726.

Salpetersäure.

lation aufhört, wozu 3 bis 4 Stunden erforderlich sind; die in der Vorlage enthaltene Lauge wird dann volumetrisch geprüft. Bei niedrigeren Temperaturen erfordert die Destillation viel längere Zeit, bei höheren wird das Destillat schwefelsäurehaltig; bei der angegebenen destillirt die Salpetersäure vollständig und rein, selbst zuletzt tritt keine Spur von rothen Dämpfen auf. — Im luftverdünnten Raum läfst sich diese Zersetzung mit noch genauerem Resultate bei 100⁰ in folgender Weise ausführen. Man verbindet die tubulirte Retorte luftdicht mit einem Kolben, der die alkalische Flüssigkeit enthält, giebt in die Retorte die verdünnte Schwefelsäure und erhitzt bei geöffnetem Tubus beide Flüssigkeiten lange genug, um alle atmosphärische Luft auszutreiben. Das in einem Glasröhrchen gewogene salpeters. Salz wird dann durch den Tubus in die Retorte gegeben, diese sogleich dicht verschlossen und unter Abkühlung des Kolbens im Wasserbade destillirt. — Sollte man einen Rückhalt von Salpetersäure im Rückstande vermuthen, so läfst sich durch Erhitzen des Kolbens, während die Retorte abgekühlt wird, Wasser in dieselbe destilliren und hierauf die Destillation wiederholen. Dies ist jedoch nach Rose fast nie nöthig. — Enthält das salpeters. Salz Chlormetall, so empfiehlt Rose, vor der Destillation eine Lösung von schwefels. Silberoxyd oder (bei grofsem Chlorgehalt besser) feuchtes Silberoxyd zuzusetzen; das Destillat ist dann chlorfrei. Quecksilberoxyd läfst sich wegen der Flüchtigkeit des Quecksilberchlorides nicht zu diesem Zwecke verwenden.

In den salpeters. Salzen der meisten schweren Metalloxyde kann die Salpetersäure bei Abwesenheit anderer Säuren sehr genau durch Zersetzung mittelst Barythydrat, kohlens. Baryt oder kohlens. Kalk bestimmt werden. Die Lösung des Salzes wird im ersten Falle mit überschüssigem Barytwasser längere Zeit erhitzt, aus dem Filtrat der freie Baryt durch Kohlensäure in der Siedehitze gefällt und die filtrirte Lösung entweder zur Trockne verdampft,

Salpetersäure.

wonach wasserfreier salpeters. Baryt zurückbleibt, oder besser durch überschüssige Schwefelsäure gefällt und aus dem Gewichte des schwefels. Baryts das der äquivalenten Menge von Salpetersäure berechnet. Wendet man kohlens. Baryt zur Zerlegung an; so ist die Lösung des salpeters. Salzes mit einem Ueberschufs desselben während einiger Zeit zu kochen und im Filtrat der Barytgehalt wie angegeben zu bestimmen. — Bei der Zersetzung durch kohlens. Kalk wird das Filtrat durch Oxalsäure gefällt, der Niederschlag durch starkes Glühen in Aetzkalk verwandelt und als solcher gewogen. Das gefällte Metalloxyd kann in Säuren gelöst und für sich bestimmt werden.

Zersetzt man die salpeters. Salze der aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalloxyde durch dieses Reagens, so wird bei der Sättigung des Filtrates durch alkalische Erden, in Folge der Bildung von unterschwefligs. Salz, ein fehlerhaftes Resultat erhalten. Rose empfiehlt defshalb, zu der von dem Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit zuerst schwefels. Kupferoxyd (zur Zersetzung des Schwefelwasserstoffs), dann erst Barytwasser zu setzen, längere Zeit zu kochen und mit dem Kupfer- und schwefelfreien Filtrat wie angegeben zu verfahren. Aus demselben Grunde können die metallischen Basen zu diesem Zwecke nicht durch Schwefelammonium oder Schwefelbaryum abgeschieden werden.

Es gelingt nicht, die Salpetersäure durch Kochen der salpeters. Salze mit Salzsäure und metallischem Kupfer (wobei nach der Gleichung $NO_5 + 3HCl + 6Cu = 3Cu_2Cl + NO_2 + 3HO$ auf je 1 Atom Salpetersäure 6 Atome Kupfer in Lösung gehen sollten) zu bestimmen, insofern je nach der Concentration der Säure sowie nach Dauer und Intensität der Erwärmung auch salpetrige Säure und Stickoxyd gebildet werden und sich variable Mengen von Kupfer lösen; auch Erhitzen salpeters. Salze mit Silberblech giebt wegen Verflüchtigung von Salpetersäure ungenügende Resultate.

Zur Bestimmung der mit Alkalien verbundenen Salpetersäure fand Rose die Methode von Persoz (1) zweckmäfsiger als die ältere von Schaffgotsch (Schmelzen mit Boraxglas); in einer späteren Mittheilung (2) giebt Er jedoch dem von Reich (3) beschriebenen Verfahren (Erhitzen des in gelinder Wärme geschmolzenen salpeters. Salzes mit 4 bis 6 Th. reinen Quarzsandes) bezüglich der Leichtigkeit der Ausführung und der Sicherheit der Resultate den Vorzug.

Zur Bestimmung von Alkalien im Thon empfiehlt G. Gore (4) das nachstehende Verfahren. Die fein zerriebene Mischung von 1 Th. des Thons mit 3 Th. salpeters. Baryt und 3 Th. Fluorbaryum wird nach und nach in einen rothglühenden Platintiegel eingetragen und dann noch, bedeckt mit einer Mischung der letztgenannten Salze, 20 Minuten lang über einem Gasgebläse im Schmelzen erhalten. Die geschmolzene Masse wird durch Ausgiefsen in eine Schale von Gufseisen rasch abgekühlt, im Stahlmörser gepulvert und dann in einer Platinschale mit reiner Schwefelsäure erwärmt. Nach beendeter Einwirkung verjagt man die überschüssige Schwefelsäure und behandelt den Rückstand mit heifsem Wasser, welches die Alkalien aufnimmt. Alkalien.

W. Knop und W. Wolf (5) wenden jetzt zur Fällung der Alkalien aus Lösungen, welche gleichzeitig Phosphorsäure und andere Mineralsäuren enthalten, statt der früher (6) von Ihnen empfohlenen Fluorsiliciumkupferverbindung kieselflufss. Anilin an. Enthält die Lösung der Alkalien so viel Ammoniaksalze, dafs diese sich bei der Concentration zu einem Volum von 25 CC. ausscheiden, so werden sie durch Verdampfen und Glühen entfernt und Kali und Natron sodann aus der mit Salzsäure schwach

(1) Jahresber. f. 1861, 836. — (2) Pogg. Ann. CXVI, 635; Rép. chim. pure V, 23; Chem. News VIII, 51. — (3) Jahresber. f. 1861, 837. — (4) Chem. Soc. J. XV, 104. — (5) Chem. Centr. 1862, 401; Zeitschr. anal. Chem. I, 471; Chem. News VI, 301. — (6) Jahresber. f. 1861, 839.

angesäuerten Lösung des Rückstandes durch das genannte Reagens unter Zusatz von absolutem Alkohol gefällt. — Das kieselflufss. Anilin erhält man nach Knop und Wolf, mit Kieselsäure gemengt, durch Vermischen des käuflichen Anilins mit dem doppelten Volum Alkohol von 80 bis 90 pC. und Zusatz eines gleichen Volums völlig gesättigten Kieselfluoralkohols (1); die Mischung erwärmt sich und erstarrt zu einer Masse, die an der Luft vollkommen ausgetrocknet und aufbewahrt wird. Zum Gebrauche laugt man das gepulverte Product mit Wasser aus und filtrirt die gefärbte Lösung von der ausgeschiedenen dichten Kieselsäure ab. Durch Digestion des Rohproductes mit Aether läfst sich demselben übrigens der vom käuflichen Anilin herrührende Farbstoff entziehen, wonach man eine farblose wässerige Lösung erhält, aus welcher bei freiwilligem Verdunsten das reine Anilinsalz in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt.

Kali und Rubidiumoxyd.

Zur Bestimmung von Kalium und Rubidium in einem Gemenge von Alkalisalzen scheidet Bunsen (2) dieselben als Platindoppelsalze ab, reducirt diese im Wasserstoffstrom, laugt die Chlormetalle aus dem Rückstande aus, bestimmt nach dem Verdampfen und Erhitzen bis zum Schmelzen ihr Gesammtgewicht A und fällt aus ihrer Lösung den Chlorgehalt als Chlorsilber. Bezeichnet x die Menge des Chlorkaliums, y die des Chlorrubidiums, B das Gewicht des Chlorsilbers aus A; setzt man ferner

$$\frac{Ag + Cl}{K + Cl} = a \text{ und } \frac{Ag + Cl}{Rb + Cl} = b, \text{ so ist}$$

$$x = \frac{bA - B}{b - a} \text{ und } y = A - x \text{ oder}$$

$$x = 1,3601\ B - 1,6143\ A.$$

Bei unter sich sehr verschiedenen Werthen von y und x, sowie bei sehr kleinen Werthen von A bleibt diese Formel

(1) Jahresber. f. 1858, 146. — (2) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 348; Zeitschr. anal. Chem. I, 471.

nicht mehr brauchbar. Es ist daher zweckmäfsig, den wahrscheinlichen Fehler von x und y jedesmal mit den Gewichten A und B zu berechnen. Nimmt man an, dafs der Fehler (d A) bei Bestimmung von A und B von gleicher Gröfse sei und setzt man $\xi = \frac{x}{A}$ und $\eta = \frac{y}{A}$, so ist $\xi = \frac{b - \frac{B}{A}}{b-a}$ und der wahrscheinliche Fehler von ξ

$$(d\xi) = \frac{1}{b - a} \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{B}{A}\right)^2} \cdot \frac{dA}{A}.$$

Das einfachere Verfahren, die Menge der beiden Chlormetalle aus dem Gewichte des bei der Reduction erhaltenen Platins zu berechnen, hält Bunsen wegen der Unreinheit des käuflichen Platins, die auf dessen Atomgewicht erheblich influirt, für ungenau.

Die von Heintz, Allen und Piccard bezüglich der Trennung des Rubidiums von Kalium (Reindarstellung von Rubidiumsalzen) gemachten Angaben sind bereits S. 121, 122, 123 dieses Berichtes besprochen.

Auch zur Bestimmung des Lithiums neben anderen Alkalien zieht Bunsen die indirecte Methode vor, da Er die directe Trennung durch Ausziehen der Chlormetalle oder schwefels. Salze mit Aetheralkohol eben so ungenau fand, als die mittelst phosphors. Natrons. Bunsen (1) verfährt hierbei auf die Weise, dafs das wasserfreie Gemenge der reinen Chlorverbindungen der Alkalimetalle wiederholt mit Aetheralkahol extrahirt, der durch Verdampfen dieser Lösung erhaltene Rückstand nochmals auf dieselbe Weise behandelt und der verdampfte Rückstand dieses Auszugs geglüht und gewogen wird. Man löst denselben dann in Wasser, fällt den Chlorgehalt mit salpeters. Silber und in dem Filtrat, nach Abscheidung des Lithion.

(1) In der S. 586 angef. Abhandl.

überschüssigen Silbers durch Salzsäure, das Chlorkalium mit Platinchlorid. Der so für Chlorkalium gefundene Werth, vom Gesammtgewicht der Chlormetalle abgezogen, giebt das Gewicht A = x Chlorlithium + y Chlornatrium; die dem Chlorkalium entsprechende Menge Chlorsilber, vom Gesammtgewichte des Chlorsilbers abgezogen, den Werth B, wonach sich das Chlorlithium aus der Formel x = 1,0823 B — 2,6525 A berechnet.

Natron.

A. Vogel (1) benutzt zur Characterisirung der gelben Natronflamme eine zwischen zwei Glasplatten befindliche Schicht Zinnober, die im Natriumlichte mehr oder weniger entfärbt erscheint (2).

Baryt und Strontian.

Zur Nachweisung kleiner Mengen von Baryt und Strontian als Begleiter des Kalks empfiehlt Engelbach (3), den natürlichen Kalkstein (1 bis 2 Grm.) oder den durch Zerlegung von schwefels. Salz oder Silicaten erhaltenen kohlens. Kalk im gepulverten Zustand heftig zu glühen, mit wenig destillirtem Wasser auszukochen und die rasch abfiltrirte Lösung unter Salzsäurezusatz zu verdampfen, oder, bei Anwesenheit von Alkalimetallen, mit Ammoniak und kohlens. Ammoniak zu fällen und dann die Chlormetalle oder das kohlens. Salz mittelst des Spectroscops zu untersuchen. Eine Lösung, welche auf 1000 Th. Chlorcalcium 1 Th. Chlorbaryum enthält, giebt verdampft bei unmittelbarer Prüfung keine Andeutung eines Barytspectrums. Behandelt man aber das ausgefällte kohlens. Salz wie oben angegeben, so erkennt man neben dem Kalkspectrum alle Linien des Baryts. In derselben Weise wird auch die Strontianreaction intensiver.

Kohlens. Kalk, Bestimmung neben phosphors.

C. Stammer (4) hat die in der Technik üblichen Methoden zur Bestimmung des in der Knochenkohle enthal-

(1) Dingl. pol. J. CLXIV, 452. — (2) Vgl. Bunsen, Jahresber. f. 1859, 647. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 255; Zeitschr. anal. Chem. I, 474; Chem. Centr. 1862, 830. — (4) Dingl. pol. J. CLXV, 45, 135.

tenen kohlens. Kalks (neben phosphors.) einer Prüfung unterworfen. Wir können von den Ergebnissen hier nur anführen, dafs in Folge der erheblichen Löslichkeit des gefällten phosphors. Kalks in Ammoniaksalzen und in Wasser die Bestimmung desselben durch Fällen mit Ammoniak und folglich auch die Bestimmung des im Filtrate enthaltenen Kalks, insoferne derselbe als nicht an Phosphorsäure gebunden betrachtet wird, sehr ungenau ist und dafs die directe Bestimmung der Kohlensäure nach Scheibler's Verfahren (1) allein befriedigende Resultate ergab.

Ueber die Unterscheidung des Kalks von Magnesia durch Flammenfärbung hat H. Reinsch (2) Mittheilungen gemacht, die nichts Neues enthalten. Unterscheidung von Kalk und Magnesia.

Versuche über die Nachweisung von Alaun im Brod sind von E. Ash Hadon (3) mitgetheilt worden. Derselbe hat beobachtet, dafs in den wässerigen, durch 48stündige Maceration erhaltenen Auszug des Brodes, obschon nur schwach sauer reagirend, doch fast dessen ganzer Gehalt an phosphors. Kalk und Magnesia übergeht, während phosphors. Eisenoxyd und alle etwa vorhandene Thonerde, wahrscheinlich ebenfalls als phosphors. Salz, im Rückstande bleiben, woraus sie nach dem Einäschern durch verdünnte Salpetersäure ausgezogen werden können. Das Brodinfusum giebt daher mit Alkalien wie auch mit Alaunlösung reichliche Niederschläge, und die Fällbarkeit desselben durch Chlorbaryum einerseits und Ammoniak andererseits kann nicht als Beweis für das Vorhandensein von Alaun gelten. — Als einfachstes Verfahren zur Nachweisung des letztern empfiehlt Ash Hadon, Stücke des verdächtigen Brodes, zugleich mit solchen von reinem, mit einer (frisch unter Anwendung von Wasser, das kohlens. Kalk enthält, bereiteten) Abkochung von Campêcheholz Nachweisung des Alauns im Brod.

(1) Jahresber. f. 1860, 615. — (2) N. Jahrb. Pharm. XVII, 88. — (3) Chem. News VI, 146.

Nachweisung des Alauns in Brod. (logwood) zu übergiefsen und 12 Stunden damit in Berührung zu lassen, wonach unvermischtes Brod nur oberflächlich schwach rothgelb, alaunhaltiges dagegen bis zu einiger Tiefe dunkelpurpurn gefärbt erscheint. Jedoch veranlafst ein Kupfergehalt des Brodes, der übrigens durch Befeuchten mit Ferrocyankaliumlösung zu erkennen ist, bei derselben Behandlung eine ganz gleiche Färbung. Bród, welches kohlens. Alkalien enthält, läfst sich nicht in dieser Weise prüfen.

J. Horsley (1) hält folgendes Verfahren zur Nachweisung des Alauns in Brod und Mehl für geeignet. Man verkohlt etwa 250 Grm. im Graphittiegel, kocht die zerriebene Kohle mit verdünnter Salzsäure aus und fällt das Filtrat mit kohlens. Natron. Der sorgfältig gewaschene Niederschlag wird auf dem Filter mit verdünnter Kalilauge übergossen, durch wiederholtes Zurückgiefsen alle Thonerde nebst Phosphorsäure und wenig Kieselsäure gelöst, das Filtrat mit Gerbsäure versetzt und mit Salzsäure genau neutralisirt. Der entstandene Niederschlag von gerbs. Thonerde wird auf einem Tuch gesammelt, gewaschen, ausgeprefst, noch feucht in einen Tiegel gebracht, getrocknet und eine Stunde lang stark geglüht, wobei reine Thonerde zurückbleibt.

Titansäure. E. Riley (2) hat gefunden, dafs beim Kochen verdünnter schwefels. Lösungen von Titansäure immer ein kleiner Theil derselben in Lösung bleibt; dafs sie dagegen durch Ammoniak, auch bei Gegenwart von Ammoniaksalzen, vollständig gefällt und beim Auswaschen nicht wieder gelöst wird. — Zur Bestimmung kleiner Mengen von Titansäure neben viel Eisenoxyd beschreibt Riley, Dem frühere Arbeiten (3) über denselben Gegenstand unbekannt zu sein scheinen, folgendes umständliche Ver-

(1) Chem. News VI. 251. — (2) Chem. Soc. J. XV, 311; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. II, 70. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 677 u. 678.

fahren. Man glüht den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag (wenn derselbe Thonerde enthält, so ist diese vorher durch Kochen mit Kalilauge auszuziehen), löst ihn in concentrirter Salzsäure, filtrirt die etwa ungelöste Kieselsäure ab, erhitzt die Lösung mit schwefligs. Natron zur Reduction des Eisenchlorids und bis zur Verjagung der schwefligen Säure, neutralisirt sie sodann nahezu mit Ammoniak und kocht anhaltend mit essigs. Natron, wodurch alle Titansäure mit wenig Eisenoxyd gefällt wird. Der Niederschlag ist wieder in Salzsäure zu lösen und mit der Lösung nochmals in der angegebenen Weise zu verfahren; zuletzt wird die gesammelte Titansäure noch mit saurem schwefels. Kali geschmolzen und aus der verdünnten Lösung durch Kochen abgeschieden (?). Riley giebt noch an, dafs bei dem Verdampfen titansäurehaltiger Kieselsäure mit Flufssäure die Titansäure nur bei Gegenwart von Schwefelsäure vollständig im Rückstand bleibt, andernfalls werde sie zum Theil als Titanfluorid verflüchtigt. — In einer Reihe von Thonen hat Riley nach obigem Verfahren 0,5 bis 2 pC. Titansäure nachgewiesen.

Nach R. Wildenstein (1) läfst sich Chromsäure in Lösungen, die so verdünnt sind, dafs sie durch Chlorbaryum, essigs. Blei und salpeters. Silber nicht mehr gefällt werden, noch auf folgendem Wege nachweisen. Man setzt zu einigen Tropfen einer Abkochung von Blauholz in einer Probirröhre so viel destillirtes Wasser, dafs die Flüssigkeit im auffallenden Lichte noch durchsichtig erscheint; zu derselben Zahl von Tropfen des Reagens in einer andern Röhre so viel von der zu prüfenden Lösung, dafs das Flüssigkeitsvolum in beiden Röhren gleich ist und erhitzt beide $^1/_2$ Minute zum Sieden. Die chromsäurehaltende Flüssigkeit zeigt dann eine violette, das reine Wasser eine gelbe oder rosenrothe Farbe. Chromsäure.

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 328; Chem. Centr. 1863, 223.

Analyse von Chromerzen.

Genth einerseits und Ch. O'Neill andererseits haben, veranlafst durch sehr abweichende Resultate, die Sie bei der Prüfung von Chromerzen erhielten, Ihre bei der Analyse des Chromeisensteins befolgten Verfahrungsweisen ausführlich beschrieben. Wir heben aus diesen Mittheilungen Folgendes hervor. — Genth (1) zersetzt das feinst gepulverte Erz durch successives Schmelzen mit saurem schwefels. Kali, kohlens. Natron und salpeters. Kali, zuletzt bei heftiger und anhaltender Glühhitze und behandelt die geschmolzene Masse mit kochendem Wasser, wobei der gröfsere Theil der Kieselsäure, Titansäure, Thonerde und des Eisenoxydes und, wenn die Temperatur hoch genug war, um alles salpeters. Kali zu zersetzen, auch die ganze Menge der Magnesia ungelöst zurückbleiben. Dieser Rückstand wird durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, worin er sich vollständig lösen mufs, auf einen Rückhalt von unoxydirtem Erz geprüft und ein solcher dem beschriebenen Oxydationsprocesse aufs Neue unterworfen; es ist unzulässig, diesen Rückstand, der nie die Zusammensetzung des ursprünglichen Erzes hat, blofs in Abrechnung zu bringen, wie diefs von einem Ungenannten nach einer Mittheilung von Oudesluys (2) geschieht. Die alkalische Lösung des Schmelzproductes wird nun mit einem Ueberschufs von salpeters. Ammoniak bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs eingedampft, in Wasser wieder aufgenommen und filtrirt, wobei der Rest von Kieselsäure, Titansäure, Thonerde, Eisenoxyd und das aus der Mangansäure entstandene Manganoxyd zurückbleiben, die mit schwefliger Säure stark übersättigte Lösung zum Sieden erhitzt und heifs mit Ammoniak gefällt. (Uebersättigt man zuerst mit Salzsäure, so läfst sich nach Genth

(1) Chem. News VI, 30; im Ausz. Rép. chim. appliquée IV, 346 mit Bemerkungen von E. Kopp, der dem Verfahren von O'Neill als technischer Methode den Vorzug giebt; Zeitschr. anal. Chem. I, 497. — (2) Chem. News V, 254; Zeitschr. anal. Chem. I, 498.

die Chromsäure nicht vollständig durch schweflige Säure reduciren.) Das gefällte Chromoxyd wird nach wiederholtem Auskochen mit Wasser gesammelt, getrocknet, geglüht und hierauf zur Abscheidung eines Rückhaltes von Alkali und zur Reduction der durch dessen Gegenwart beim Glühen entstandenen Chromsäure nochmals unter Zusatz von schwefliger Säure mit Wasser gekocht, mit Ammoniak gefällt, gewaschen, geglüht und gewogen. Nach Genth erreichen bei diesem Verfahren, das nur eine Modification des von Hunt (1) beschriebenen ist, die Abweichungen zweier Analysen desselben Erzes nie 0,25 pC. — Bezüglich der Angaben von Genth über die verschiedene Beschaffenheit der amerikanischen Chromerze, die Art der Probenehmens u. s. w. verweisen wir auf die Abhandlung. Analyse von Chromerzen.

Ch. O'Neill (2) schliefst das Erz mit saurem schwefels. Kali auf, löst das Schmelzproduct in Wasser, fällt aus der nicht filtrirten Flüssigkeit die Oxyde durch kohlens. Natron und glüht diese mit einer Mischung von 2 Th. kohlens. Natron und 3 Th. chlors. Kali, wovon etwa das 14fache des Erzes angewandt wird. Die Chromsäure bestimmt Derselbe im wässerigen angesäuerten Auszug dieser Schmelze volumetrisch mit einer Lösung von neutralem schwefligs. Natron, deren Werth durch Titriren mit reinem zweifach-chroms. Kali unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ermittelt wurde, wobei die Beendigung der Reaction an dem Verhalten eines Tropfens der Mischung zu angesäuertem Jodkaliumstärkekleister erkannt wird. — Genth konnte jedoch durch Schmelzen mit chlors. Kali und kohlens. Natron die vollständige Oxydation des Chromoxydes nicht erreichen und sieht hierin die Erklärung für die in allen Fällen (bis zu $^1/_6$ des ganzen Werthes) zu

(1) Sill. Am. J. [2] V, 418. — (2) Chem. News V, 199; im Ausz. Rép. chim. appliquée IV, 174; Chem. Centr. 1862, 591; Zeitschr. anal. Chem. I, 497.

niedrigen Resultate O'Neill's. Fresenius (1) ist jedoch der Ansicht, dafs nicht im Oxydationsverfahren, sondern in der gänzlich unbrauchbaren volumetrischen Methode der Fehler liege.

Arsen. In den Verbindungen der Arsensäure mit den Oxyden des Mangans, Eisens, Zinks, Blei's und des Kupfers kann, nach H. Rose (2), die Arsensäure leicht in der Art sehr genau bestimmt werden, dafs man diese Verbindungen, mit Schwefel gemengt, in einem Porcellantiegel mit Porcellandeckel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas glüht, bis das rückständige Schwefelmetall ein constantes Gewicht zeigt. Bei den Verbindungen der Arsensäure mit Nickel- oder Kobaltoxyd genügt das Glühen mit Schwefel im bedeckten Porcellantiegel, es kann jedoch das Gewicht des Metalls nicht aus dem des rückständigen Schwefelmetalls berechnet werden. Das Schwefelkobalt hält indessen, auch bei wiederholter Behandlung mit Schwefel, Spuren von Arsen zurück, welche nur durch Lösen in Salpetersäure und Glühen des Verdampfungsrückstands mit Schwefel entfernt werden können. Auch aus arsens. Silber kann durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrom nicht alles Arsen verflüchtigt werden. Aehnlich verhält sich arsens. Thonerde und arsens. Ammoniakmagnesia. Arsenikeisen und Arsenikkies hinterlassen, im Wasserstroffstrom mit Schwefel geglüht, reines Schwefeleisen (bei einem Antimongehalt des Minerals auch Schwefelantimon); Arseniknickel (Kupfernickel, Nickelspeise) hinterläfst Schwefelnickel, aus welchem der letzte Rest des Arsens durch Lösen in Salpetersäure und Glühen des Oxyds mit Schwefel entfernt wird (3).

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 500. — (2) Pogg. Ann. CXVI, 453; Zeitschr. anal. Chem. I, 413; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 777; Rép. chim. pure V, 26; Chem. News VIII, 56. — (3) Rose macht darauf aufmerksam, dafs dieses Verhalten zur Darstellung von arsenfreiem Nickel aus Arseniknickel mit Vortheil benutzt werden könne. Das Mineral sei zuerst mit Schwefel zu erhitzen, das rückständige Schwefelnickel zu rösten, das Röstproduct nochmals mit Schwefel zu glühen und nach wiederholtem Rösten auf bekannte Weise zu reduciren.

Glanzkobalt (der beim Erhitzen für sich keine Veränderung erleidet und dessen Bestandtheile in Salpetersäure oder Königswasser sich gleichmäfsig, ohne Schwefelausscheidung, lösen) verändert sich kaum beim Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom; auch nach der Oxydation mit Salpetersäure läfst sich das Arsen nur durch wiederholtes Glühen mit Schwefel entfernen. — Arsens. Alkalien werden durch Glühen mit Salmiak leicht und vollständig, arsens. alkalische Erden schwieriger in Chlormetalle verwandelt; arsens. Magnesia verliert den Arsengehalt, auch bei gleichzeitiger Anwendung eines Wasserstoffstroms, nur unvollständig, ebenso die Verbindungen der Arsensäure mit schweren Metallen, wie Eisen, Kobalt oder Nickel; zweifach-schwefels. Ammoniak zersetzt die arsens. Salze leichter und vollständiger als der Salmiak. Das schmelzende Salz greift jedoch den Porcellantiegel so stark an, dafs die Bestimmung des rückständigen schwefels. Salzes zu hoch ausfällt. Arsens. Ammoniak-Magnesia, arsens. Natron, Kalk und -Bleioxyd verwandeln sich schon beim einmaligen Schmelzen mit zweifach-schwefels. Ammoniak in arsenfreie schwefels. Salze. Ebenso wird fein zertheilter Glanzkobalt und Kupfernickel vollständig oder fast vollständig und leichter als bei Anwendung von Schwefel unter Verlust des Arsens zersetzt. Arsens. Eisenoxyd und Kupferoxyd werden beim Kochen mit ätzendem Alkali vollkommen unter Abscheidung der arsenfreien Oxyde zersetzt; das Zink- und Mangansalz liefern bei gleicher Behandlung stets arsenhaltige Oxyde. Arsen.

C. W. Zenger (1) hat ein Verfahren zur Reduction des Arsens in gerichtlichen Fällen beschrieben, dessen Eigenthümlichkeit darin besteht, dafs der Arsenspiegel (aus arsens. Magnesia durch oxals. Natron) in einer ge-

(1) Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 88; Zeitschr. anal. Chem. I, 394; Rép. chim. pure V, 208.

Arsen. schlossenen Röhre und in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd erzeugt wird. — Die zu untersuchende Substanz destillirt Zenger wiederholt mit einer Mischung gleicher Volume concentrirtester Salzsäure und Wasser, fällt den Arsengehalt des Destillats in bekannter Weise als Schwefelarsen, dampft dieses nach vollständigem Auswaschen mit chlorfreier Salpetersäure (1) ein und schmilzt den Rückstand mit reinem salpeters. Natron. Aus der Lösung des Schmelzproductes wird die Arsensäure als arsens. Ammoniakmagnesia gefällt und damit nach dem Trocknen bei 100° in folgender Weise verfahren. Man zerreibt den Niederschlag in der Wärme mit wenig wasserfreiem kohlens. Natron, um ihn fafsbarer zu machen und das Ammoniak als kohlens. Salz zu verflüchtigen, mischt mit dem zehnfachen Gewicht von trockenem oxals. Natron und setzt wenig Kohlenpulver zu, um das Gemenge zu färben. Andererseits bringt man in eine unten zugeschmolzene leicht schmelzbare Glasröhre von 3^{mm} Durchmesser und geringer Wandstärke 20 Th. trockenes oxals. Natron, füllt darüber die 11 Th. betragende geschwärzte Mischung ein und zieht die Glasröhre, nachdem der freie Theil der inneren Wandung sorgfältig gereinigt worden, zu einer feinen Spitze aus. Man erhitzt nun, von unten anfangend, um alle Luft auszutreiben und durch Kohlenoxyd zu ersetzen, den Inhalt der Röhre bis zur gefärbten Mischung, schmilzt dann die Spitze zu und erhitzt jetzt das arsenhaltige Gemenge, in dessen unmittelbarer Nähe sich bei den kleinsten Spuren von Arsen ein schöner, compacter, metallischer Ring bildet. — Zenger ist der Ansicht, dafs dieses Verfahren sich durch Einfachheit, Sicherheit und Schärfe empfiehlt; bei vergleichenden Versuchen fand Er die Grenze der Wahrnehmbarkeit nach der Methode :

(1) In der Abhandlung ist „chlorfreie Salzsäure" angegeben.

Arsen.

von Fresenius(1) und v. Babo bei	0,5	Milligrm.	arseniger	Säure,
„ Berzelius „	0,1	„	„	„
„ Marsh „	0,1	„	„	„
„ Zenger „	0,02	„	„	„
und noch schwache Spuren „	0,01	„	„	„

Ch. L. Bloxam hatte bei der Mittheilung Seines electrolytischen Verfahrens (2) zur Nachweisung giftiger Metalle in organischen Gemengen angegeben, dafs Arsensäure der Reduction widerstehe, wenn man der Flüssigkeit nicht Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure zusetze. Nach einer neueren Angabe von Bloxam (3) gilt dieses Verhalten der Arsensäure jedoch nur für salzs. Lösungen. Bei Abwesenheit von Salzsäure liefert, wie der Versuch mit einer Lösung von arsens. Ammoniakmagnesia in verdünnter Schwefelsäure zeigte, auch die Arsensäure Arsenwasserstoff, obwohl langsamer und in geringerer Menge als arsenige Säure. Der Zusatz der genannten Reductionsmittel ist daher auch hier nützlich, für salzsäurehaltige Lösungen aber nothwendig.

A. Buchner (4) hat über die Anwendung der Dialyse zur Abscheidung der arsenigen Säure aus Flüssigkeiten, welche organische Substanzen enthalten, Mittheilung gemacht und C. H. Porter (5) das bei der Constatirung einer Arsenvergiftung einzuhaltende Verfahren beschrieben.

Arsen, Zinn.

Terreil (6) hat die Beobachtung gemacht, dafs weins. Kupferoxydkali durch alkalische Auflösungen von Zinnoxydul und arseniger Säure unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt wird. Da kein anderes in Kali lösliches Metalloxyd dieses Verhalten zeigt und dasselbe

(1) Fresenius bemerkt hierzu, dafs sich nach Seiner und v. Babo's Methode weniger als $^1/_4$ Milligrm. nachweisen lasse. — (2) Jahresber. f. 1860, 645. — (3) Pharm. J. Trans. [2] III, 607; J. pr. Chem. LXXXIX, 241; Zeitschr. anal. Chem. I, 484. — (4) J. pr. Chem. LXXXVII, 89; Arch. Pharm. [2] CXII, 220; Dingl. pol. J. CLXVI, 143; Rép. chim. pure V, 262; J. pharm. [3] XLII, 442; Chem. Centr. 1862, 941, kurze Notiz; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. XVII, 145. — (5) Chem. News VI, 50, 61, 101. — (6) Bull. soc. chim. 1862, 64; Chem. News VI, 301; Chem. Centr. 1863, 190.

in der Siedehitze noch mit sehr kleinen Mengen der genannten Metalloxyde wahrgenommen wird, so hält Terreil es sowohl zur Nachweisung als zur quantitativen Bestimmung von Zinnoxydul und arseniger Säure für geeignet. Die Zersetzung zwischen Zinnoxydul und Kupferoxyd findet statt nach der Gleichung $SnO + 2 CuO = SnO_2 + Cu_2O$, die zwischen arseniger Säure und Kupferoxyd nach der längst bekannten : $AsO_3 + 4 CuO = AsO_5 + 2 Cu_2O$.

Zinn. Zur Prüfung des käuflichen zinns. Natrons löst Scheurer-Kestner (1) 5 Grm. des Salzes in Wasser zu einem Vol. von 250 CC., entfernt die unlösliche Metazinnsäure durch Filtriren und bestimmt in 50 CC. des Filtrats den Zinngehalt auf folgende Weise. Die Lösung wird durch Salzsäure, die weder Eisen noch reducirende Substanzen enthält, zersetzt, durch metallisches Zink reducirt und die überstehende Flüssigkeit in einen zur Titrirung bestimmten Kolben gegossen; das gefällte Zinn wird hierauf in Salzsäure, die eine kleine Menge Salpetersäure enthält, gelöst, diese Lösung mit der abgegossenen Flüssigkeit vereinigt und nach Zusatz von 10 CC. einer gesättigten Lösung von salpeters. Kupferoxyd (2) mit übermangans. Kali titrirt. Die Auflösung des letzteren verdünnt man so weit, dafs 100 CC. derselben 1 Grm. Zinn, in Salzsäure gelöst, entsprechen. Der Gehalt an (freiem und an Zinnsäure gebundenem) Natron kann durch einen alkalimetrischen Versuch mit dem ursprünglichen Salze bestimmt werden, wobei die ausgeschiedene Zinnsäure nicht hinderlich ist.

E. Millon und Morin (3) empfehlen zur Analyse des käuflichen, nur kleine Mengen fremder Metalle enthaltenden Zinns (Zinngefäfse, Verzinnung), etwa 1,5 Grm. des zerkleinerten Metalls in einem 80 bis 100 CC. fassenden

(1) Rép. chim. appliquée IV, 221. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 857. — (3) J. pharm. [3] XLII, 449.

Kolben mit so viel rauchender Salzsäure zu übergiefsen, dafs dieser fast gefüllt ist, und den Kolben durch ein Gasleitungsrohr mit einem Kugelapparat zu verbinden, welcher Goldchloridlösung enthält. Der ganze Apparat wird durch eine gebogene Röhre, die in Quecksilber taucht, abgesperrt. Die Einwirkung ist bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 24 Stunden beendigt. Kupfer, Antimon und Wismuth, zuweilen auch Spuren von Eisen bleiben ungelöst zurück, Zinn, Blei, Eisen und Zink sind in der salzs. Lösung enthalten, der ganze Arsengehalt, so ferne derselbe 1 pC. nicht übersteigt, entweicht als Arsenwasserstoff, der von der Goldchloridlösung zersetzt wird. Die weitere Scheidung geschieht nach bekannten Methoden. — Auf Legirungen mit grofsem (über 20 pC. betragendem) Gehalt an Kupfer oder Antimon ist das Verfahren nicht anwendbar.

Antimon.

Wie Fresenius (1) fand, läfst sich das verschiedene Verhalten angesäuerter Lösungen von Zinn, Antimon und Arsen gegen metallisches Zink zur sicheren Nachweisung und Unterscheidung des Antimons benutzen. Bringt man einige Tropfen einer salpetersäurefreien, mit Salzsäure angesäuerten Antimonlösung in einem Platinschälchen mit überschüssigem Zink zusammen, so bildet sich bei concentrirteren Lösungen sogleich, bei verdünnteren erst nach einigem Stehen ein dem Platin fest anhaftender, je nach der Dicke brauner bis schwarzer Niederschlag von metallischem Antimon, unlöslich in kalter und heifser Salzsäure, leicht oxydirbar durch kochende Salpetersäure. Sowohl Antimonoxyd als die höheren Oxydationsstufen geben diese Reaction, welche, allerdings erst nach $^{1}/_{2}$ Stunde, noch bei Lösungen eintritt, die nur $^{1}/_{30000}$ Antimon enthalten; bei gröfserer Verdünnung wird sie zweifelhaft. — Zinnlösungen (Chlorür und Chlorid) geben unter denselben Um-

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 444.

ständen einen mattgrauen, leicht ablöslichen Ueberzug von Zinn, in der Farbe dem Platin ähnlich und in heifser Salzsäure leicht löslich. Dieselbe Reaction zeigt Metazinnsäure, in einem Platinschälchen mit verdünnter Salzsäure übergossen und mit metallischem Zink in Berührung gebracht. — Angesäuerte Lösungen von arseniger Säure geben mit Zink unter Entwickelung von Arsenwasserstoff eine zum Theil am Zink (nie jedoch am Platin) haftende, zum Theil in Flocken in der Flüssigkeit schwimmende Ausscheidung von Arsen; Arsensäurelösungen verhalten sich eben so, nur ist die Abscheidung von Arsen weit geringer. — Zinn und Arsen können demnach bei dieser Reaction nicht mit Antimon verwechselt werden; auch hindern sie, selbst in gröfserer Menge vorhanden, die characteristische Abscheidung von Antimon nicht; letzteres wird vielmehr bei Anwesenheit von Zinn noch in verdünnteren Lösungen (1 : 40000) deutlich erkannt und durch die Unlöslichkeit in Salzsäure identificirt.

Antimon von Zinn. Ch. Tookey (1) hat gefunden, dafs Antimonsulfür, SbS_3, und Zinnsulfür, SnS, in trockenem Salzsäuregas sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in die entsprechenden Chlormetalle umsetzen; das gebildete Antimonchlorür verflüchtigt sich leicht im Gasstrom, das Zinnchlorür kann bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt werden, ohne in der Salzsäureatmosphäre zu verdampfen. Die Trennung auf diesem Wege gelingt nur, wenn eine Lösung das Zinn in der Oxydulform enthält. Ist das Zinn als Chlorid vorhanden, so gelingt die Trennung, nach Tookey's Angabe, durch Digestion mit Eisen (dünnem Blatteisen) bei Anwesenheit von freier Salzsäure bis zur völligen Lösung des letzteren; das Antimon wird hierbei metallisch abgeschieden, während das Zinnchlorid in Chlorür übergeht. Auf 1 Th. Antimon sind etwa 3 Th. Eisen erforderlich.

(1) Chem. Soc. J. XV, 462; J. pr. Chem. LXXXVIII, 435.

Oxydirt man eine Legirung von Antimon, Zinn, Blei und etwas Kupfer mit concentrirter oder verdünnter Salpetersäure, so halten die gebildeten Oxyde des Antimons und Zinns stets nicht auswaschbares Bleioxyd zurück, dessen Menge gröfser ist, wenn die Oxydation in der Wärme geschah. Die vollständige Scheidung des Bleis gelingt dann leicht, wenn man eine gewogene Menge der bei 110 bis 120° getrockneten Oxyde in einem langsamen Strom von trockenem Salzsäuregas bis zur völligen Verflüchtigung des Antimons und Zinns erhitzt. Die Lösung des rückständigen Chlorbleies wird der das Kupfer und die Hauptmenge des Bleies enthaltenden salpeters. Lösung zugefügt und die abdestillirten Chloride des Zinns und Antimons durch Digestion mit reinem metallischem Eisen, wie oben angegeben, getrennt. Das mit kaltem Wasser gewaschene Antimon wird bei 110° getrocknet.

Das Uranoxyd läfst sich, nach H. Rose (1), aus seinen Salzen, auch bei Gegenwart von viel Salmiak, durch Ammoniak oder durch Schwefelammonium vollständig ausfällen. Kohlens. Ammoniak oder kohlens. Alkalien überhaupt verhindern die Fällung. Der schwarze, bei einem grofsen Ueberschufs an Schwefelammonium auch braunrothe Niederschlag besteht im Wesentlichen aus Uranoxydul; er wird mit schwefelammoniumhaltigem Wasser gewaschen, nach dem Trocknen geröstet, im Wasserstoffstrom stark geglüht und als Uranoxydul gewogen. Zur Trennung des Uranoxydes von Metalloxyden, namentlich von den durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle fällbaren, versetzt man die Lösung mit einem Ueberschufs an kohlens. Ammoniak, welches Schwefelammonium enthält. Der Niederschlag wird zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filtrum mit Wasser, welches etwas Schwefelammonium Uran.

(1) Pogg. Ann. CXVI, 352; Zeitschr. anal. Chem. I, 411; im Ausz Rép. chim. pure V, 27; Chem. News VII, 159; Chem. Centr. 1862, 863.

und kohlens. Ammoniak enthält, ausgewaschen, das Filtrat (zur Verjagung des kohlens. Ammoniaks) gelinde erhitzt, mit Salzsäure übersättigt und nach der Umwandlung des Uranoxyduls in Oxyd mittelst Salpetersäure, letzteres durch Ammoniak gefällt und im Wasserstoffstrom geglüht.

Eisen. Um bei der Lösung von metallischem Eisen oder Eisenoxydulverbindungen in Säuren die Oxydation zu verhüten, empfieht A. Vogel (1), der Flüssigkeit vor dem Erhitzen Paraffin zuzusetzen. Da dasselbe von Uebermangansäure nicht angegriffen wird, so braucht es vor dem Titriren nicht entfernt zu werden.

J. Löwenthal und E. Lenssen (2) haben gelegentlich Ihrer Untersuchungen über die chemische Erregung des Sauerstoffs (vgl. S. 38) auch die Methode von Margueritte einer Prüfung unterworfen. Sie sind dabei zu dem Resultat gekommen, dafs Uebermangansäure auf Eisenoxydul bei Gegenwart nicht zu grofser Mengen freier Schwefelsäure und bei gewöhnlicher Temperatur (18° C.) nach der bekannten Gleichung einwirkt und dafs die Anwendung von lufthaltendem Wasser ohne Einflufs auf das Resultat ist; dafs aber bei Gegenwart von freier Salzsäure unter allen Umständen, selbst in sehr verdünnten Lösungen, gleichzeitig eine Umsetzung zwischen Uebermangansäure und Salzsäure nach der Gleichung : $Mn_2O_7 + 5\,HCl = 5\,Cl + 2\,MnO + 5\,HO$ stattfindet. Der Betrag dieser Zersetzung steigt mit der Menge der Salzsäure, der Concentration und Temperatur der Flüssigkeit; er erreicht jedoch immer eine Grenze, bei welcher Löwenthal und Lenssen einen Gleichgewichtszustand zwischen Eisenoxydul, Chlor und Salzsäure annehmen. Da Dieselben gefunden haben, dafs freies Chlor auf sehr verdünnte

(1) Dingl. pol. J. CLXIII, 139; J. pr. Chem. LXXXV, 398; Chem. Centr. 1862, 140. — (2) Zeitschr. anal. Chem. I, 329; Dingl. pol. J. CLXVII, 297; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 161.

Eisenoxydullösungen nicht einwirkt (in so fern eine verdünnte Mischung von Uebermangansäure, Salzsäure und überschüssigem Eisenoxydul durch Guajactinctur lebhaft gebläut wird, also freies Chlor enthält), so steht die ganze Menge der nach dieser letzteren Gleichung zersetzten Uebermangansäure zum Eisengehalt der Flüssigkeit in keiner Beziehung. Titrirt man eine bestimmte Menge Eisenoxydulsalz in freie Salzsäure enthaltender Lösung mit Uebermangansäure bis zur Röthung, setzt dann dieser Flüssigkeit wiederholt eine der ersten gleiche Menge von Eisenoxydulsalz zu und titrirt wieder, so sind schon bei der zweiten Titrirung kleinere Mengen Uebermangansäure erforderlich, die bei den weiteren Titrirungen fast constant bleiben (1). – Uebrigens finden solche Unregelmäfsigkeiten, wiewohl in geringerem Grade, auch bei der Titrirung von Flüssigkeiten statt, die nur freie Schwefelsäure enthalten, wenn diese stark vorwaltet oder die Mischung über 20⁰ erwärmt ist. – Löwenthal und Lenssen kommen zu dem Schlufs, dafs die Methode von Margueritte zuverlässig ist, wenn die Lösung nur schwefels. Eisenoxydul und freie Schwefelsäure enthält und der zur Rothfärbung erforderliche Ueberschufs von Chamäleonlösung, in einem besonderen Versuch mit angesäuertem Wasser bestimmt, in Abrechnung gebracht wird. Eisen.

Fresenius (2), welcher die Angaben von Löwenthal und Lenssen geprüft und bestätigt hat, findet die Erklärung des Umstandes, dafs die genannte Fehlerquelle bis jetzt übersehen werden konnte, darin, dafs die Feststellung des Titers und die Ausführung der Analyse gewöhnlich unter ziemlich gleichen Bedingungen geschieht. Für Fälle, in denen eine salzsäurehaltige Lösung zu titriren ist, giebt Fresenius zwei Wege an, um ein rich-

(1) Ein ganz ähnliches Verhalten fanden Löwenthal und Lenssen auch bei der Titrirung von Eisenoxydul in salzs. Lösung mit Chlorwasser. — (2) Zeitschr. anal. Chem. I, 361.

tiges Resultat zu erhalten. Entweder verdünnt man die Eisenlösung auf 250 CC., setzt zu einer gröfseren Menge mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers 50 CC. derselben, titrirt mit der Chamäleonlösung, deren Werth mittelst einer Lösung von Eisen in verdünnter Schwefelsäure festgestellt wurde, setzt dann weitere 50 CC. zu, titrirt wieder u. s. f. bis zur Erschöpfung der 250 CC. Die bei den letzten Titrirungen erhaltenen Resultate sind als die richtigen zu betrachten. Oder man giefst die zu prüfende Eisenchlorürlösung zu einer gröfseren Menge mit Salzsäure angesäuerten Wassers, in welchem durch Eisenoxydulsalz und Chamäleon der Gleichgewichtszustand, bei welchem die Röthung eintritt, bereits hergestellt ist.

Analyse von Gufseisen und Stahl.

Zur Bestimmung des Schwefel- und Phosphorgehaltes im Stahl und Roheisen führt J. Nicklès (1) das Metall in derben Stücken, mit Wasser übergossen, durch allmäligen Zusatz von Brom in Lösung über. Die Einwirkung findet anfangs unter heftiger Erhitzung statt, später ist sie durch Erwärmen und, um den blofsgelegten Graphit abzulösen, durch öfteres Bewegen zu unterstützen. (Ein 15 Grm. schweres Stück Coaks-Roheisen mit 6 pC. Graphit löste sich bei gewöhnlicher Temperatur in weniger als 40 Stunden.) Aus der vom Graphit abfiltrirten Lösung, die alles Eisen als Sesquibromür enthalten mufs, wird durch Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt, das Filtrat durch Schwefelsäure vom überschüssigen Baryt befreit, nach Zusatz einer genügenden Menge von weins. Ammoniak mit Ammoniak übersättigt und aus der klaren Lösung die Phosphorsäure durch Magnesiamischung gefällt. — Zur vollständigeren Abscheidung der phosphors. Ammoniakmagnesia, die in dieser Mischung nicht unlöslich sein

(1) Compt. rend. LV, 503; J. pharm. [3] XLII, 273; Instit. 1862, 311; Dingl. pol. J. CLXVI, 279; Chem. Centr. 1863, 287; Rép. chim. appliquée IV, 472; Chem. News VII, 87; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 607; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 416.

soll, empfiehlt Nicklès einen Zusatz von Weingeist, bis sich eine beim Umrühren nicht mehr verschwindende Trübung zu erzeugen anfängt; dieser Punkt soll jedoch nicht überschritten werden, um nicht andere Substanzen auszufällen.

F. Mohr (1) findet die üblichen Methoden zur Bestimmung des Kupfergehaltes in Erzen und Hüttenproducten umständlich oder unsicher und empfiehlt eine neue, die im Wesentlichen darin besteht, durch Behandlung des Erzes mit Salpetersäure und Schwefelsäure den ganzen Metallgehalt desselben in schwefels. Salz zu verwandeln, das schwefels. Eisenoxyd durch Erhitzen zu zerstören und aus der wässerigen Lösung durch Zink das Kupfer metallisch zu fällen. Das Verfahren selbst ist für oxydische Erze folgendes : die feinstgepulverte Substanz wird im Gewichte von mindestens 5 Grm. (bei armen Erzen bis zu 10 Grm.) in einer mit einem concaven Glase bedeckten Schale mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser zum Sieden erhitzt und fast bis zur Trockne eingedampft, dann bei abgehobenem Deckel zur Trockne gebracht und bei verstärktem Feuer so lange erhitzt, als noch Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Erkalten der Schale wird der Inhalt derselben mit möglichst wenig siedendem Wasser ausgelaugt, die Lösung in eine kleine Platinschale filtrirt, mit wenig Salzsäure angesäuert und das Kupfer in bekannter Weise (2) durch Zink gefällt. In dem unlöslichen Residuum, das übrigens durch Behandeln mit verdünnten Säuren auf einen Rückhalt von Kupfer zu prüfen ist, bleibt ein etwaiger Zinn-, Blei- und Antimongehalt vollständig zurück. Bei schwefelhaltigen Erzen und Producten wendet Mohr neben Schwefelsäure eine gröfsere Menge von Salpetersäure an, erhitzt damit längere Kupfer.

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 140; Dingl. pol. J. CLXIV, 443; Rép. chim. appliquée IV, 246. — (2) Jahresber. f. 1855, 809; vgl. auch Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 4. Aufl., 247.

Kupfer. Zeit zuerst gelinde, verdampft dann in der offenen Schale und wiederholt diese Behandlung mit Salpetersäure und wenig Schwefelsäure, so lange sich noch rothe Dämpfe erzeugen und unoxydirter Schwefel vorhanden ist. Die Salpetersäure wird schliefslich vor der weiteren Behandlung, die mit der angegebenen übereinstimmt, völlig ausgetrieben. Mohr findet den Vorzug dieser Methode vor allen übrigen darin, dafs alle Kupfererze ohne vorläufige qualitative Prüfung aufgeschlossen werden können und dafs alle vom Kupfer schwierig trennbaren Metalle entweder nicht in die Lösung übergehen, oder nicht auf das Resultat influiren.

Flajolot (1) hat ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung des Kupfers (in ammoniakalischer Lösung durch Cyankalium) und des Cyankaliums durch ammoniakalische Kupferlösung als neu beschrieben, welches völlig übereinstimmt mit den Methoden von C. Mohr (2). (Die Einwirkung der ammoniakalischen Kupferlösung auf Blausäure ist von Liebig (3) untersucht, die Kupferbestimmung von Fleck (4) modificirt und von Fresenius (5) bezüglich ihrer Zuverlässigkeit besprochen worden.)

Trennung von Kupfer und Nickel. Nach P. Dewilde (6) läfst sich das verschiedene Verhalten, welches Kupfer und Nickel in ihrer durch organische Substanzen vermittelten alkalischen Lösung gegen reducirende Agentien zeigen, in folgender Weise zur Scheidung dieser Metalle benutzen. Man setzt der salzs., durch Abdampfen von überschüssiger Säure befreiten Lösung der beiden Oxyde (Legirungen werden in Salz-

(1) Ann. min. 1862, II, 313; Dingl. pol. J. CLXVIII, 217; Zeitschr. anal. Chem. II, 214. — (2) Jahresber. f. 1855, 817; Lehrbuch der chemisch-anal. Titrirmethode, 1. Aufl., II, 91. — (3) Jahresber. f. 1855, 818. — (4) Jahresber. f. 1859, 689. — (5) Anleitung zur quant. Analyse, 4. Aufl., 251; 5. Aufl., 283. — (6) Bull. soc. chim. 1862, 82; Chem. Centr. 1863, 94; Dingl. pol. J. CLXVIII, 129; Chem. News VII, 49; Zeitschr. anal. Chem. II, 72.

säure unter Zusatz von wenig Selpetersäure gelöst) so viel saures weins. Kali zu, dafs das Gewicht desselben das Doppelte von dem des Kupfers und Nickels beträgt, erwärmt bis zur Lösung und übersättigt mit Aetzkali. In der wieder erkalteten Flüssigkeit löst man eine genügende Menge von Traubenzucker und bewirkt die Reduction des Kupferoxydes in der Siedehitze. (Wird der Zucker der heifsen Flüssigkeit zugesetzt, so ist der Niederschlag von Kupferoxydul flockig und schwierig auszuwaschen.) Das Kupferoxydul wird abfiltrirt, gewaschen, geglüht, wieder in Salpetersäure gelöst und als Kupferoxyd bestimmt; es enthält nur eine Spur von Nickeloxydul. Das nickelhaltige Filtrat wird verdampft, eingeäschert und ausgelaugt; der Rückstand, der gewöhnlich noch unzersetzte organische Materie enthält, nochmals geglüht und ausgewaschen und sodann in Königswasser gelöst. Das Nickeloxydul wird aus dieser Lösung durch Kali gefällt. Dewilde kocht den unvollkommen ausgewaschenen Niederschlag, nach schwachem Glühen, nochmals mit Wasser aus, trocknet ihn und wägt das daraus durch Reduction im Wasserstoffstrom erhaltene metallische Nickel.

Cadmium.

Nach L. Barth und H. Hlasiwetz (1) liefert die Bestimmung des Cadmiums durch Ausfällen mit kohlens. Alkali und Glühen des Niederschlags zu niedrige Zahlen, sofern sich Spuren des Metalls beim Einäschern des Filters verflüchtigen. Die Resultate werden genauer, wenn man die Verbindung des Cadmiums mit einer organischen Substanz bis zur Zerstörung der letzteren mit rauchender Salpetersäure in einer Platinschale behandelt und dann die eingetrocknete Salzmasse zuerst vorsichtig, dann stark und andauernd glüht.

Blei.

Von Levol (2) liegen fragmentarische Mittheilungen über die Bestimmung des Bleies vor. Er erhielt das

(1) In der S. 295 angef. Abhandl. — (2) Rép. chim. appliquée IV, 21; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 155; Chem. News V, 144.

genaueste Resultat durch Fällen mit anderthalb-kohlens. Ammoniak (das in Stücken zur Lösung gegeben wird) unter Zusatz von überschüssigem Ammoniak, Trocknen des Niederschlags in gelinder Wärme und Wägen mit dem Filtrum; er hat die Zusammensetzung PbO, CO_2. — Ungenau fand Levol die Fällung durch schwefels. Alkalien wegen der Bildung alkalihaltiger Niederschläge; werden die schwefels. Alkalien durch lange fortgesetztes Auswaschen entfernt, so findet ein erheblicher Verlust an schwefels. Blei statt. — Bei der Fällung mit Oxalsäure, unter Zusatz von überschüssigem Ammoniak, konnte gleichfalls ein Verlust von mindestens 1 pC. nicht vermieden werden.

Quecksilber. Van den Broek hatte (1) die Smithson'sche Methode zur Nachweisung des Quecksilbers (Eintauchen eines mit Zinnfolie spiralig umwickelten Goldblattes in die zu prüfende Flüssigkeit) zweckmäſsig gefunden; Schneider (2) kam dagegen zu der Ansicht, daſs das Quecksilber nur durch das electropositivere Zinn und auf diesem gefällt werde und erst durch Uebertragung zum Gold gelange; daſs demnach ein electrolytischer Vorgang nicht stattfinde und die Untersuchung des Goldblattes grobe Irrthümer veranlassen könne. Van den Broek (3) hat nun diesen Gegenstand einer abermaligen experimentellen Prüfung unterworfen. Er ersetzte das Gold in der Smithson'schen Kette durch ein Platinblech von 75 Quadratcentimetern und verband dieses mit einem gleich groſsen Stück quecksilberfreier Zinnfolie. entweder nur an einer Stelle durch eine Holzklemme, so daſs die beiden Metalle frei in die Flüssigkeit ragten, oder rollte das Zinn spiralförmig über das Platin. Nach genügender Dauer der Einwirkung des

(1) Nederlandsch Lancet [3] III, 159. — (2) Wien. Acad. Ber. XL, 239; vgl. Jahresber. f. 1860, 663. — (3) In einer Abhandl.: Sur l'action de la pile dite de Smithson, employée pour constater la présence de petites traces de mercure; im Ausz. J. pr. Chem. LXXXVI, 245; Chem. Centr. 1862, 636; Zeitschr. anal. Chem. I, 512; Rép. chim. pure V, 203.

Elementes auf die angesäuerte (wenn nöthig zuvor mit chlors. Kali und Salzsäure behandelte) Flüssigkeit wurde das Platinblech, nach vorheriger Besichtigung unter dem Mikroscop, zusammengerollt, in eine etwa 40 Centim. lange unten zugeschmolzene Glasröhre eingeschoben, mit einer Aeolipile möglichst stark erhitzt und wieder herausgenommen. Vorhandenes Quecksilber findet sich 4 bis 8 Centim. über der erhitzten Stelle in Kügelchen, die unter genügender Vergröfserung erkannt werden können. Noch sicherer lassen sich die kleinsten Spuren nachweisen, indem man ein Körnchen Jod auf den Boden der Röhre fallen läfst und erhitzt; das Quecksilber geht dann in rothes Quecksilberjodid über, das durch seine Leichtflüchtigkeit und den Farbenwechsel beim Erhitzen wohl characterisirt und mit etwa gebildetem Zinnjodid nicht zu verwechseln ist. — Unterwirft man die Zinnfolie derselben Behandlung, so können auch hier kleine Mengen von Quecksilber erhalten werden, aber nur dann, wenn das Platin ein positives Resultat ergab. — Bei vielfach modificirter Ausführung des Versuchs ergab sich, dafs bei kürzerem (30 Minuten dauerndem) Eintauchen des Elementes das Quecksilber sich nur auf dem Platin niederschlägt, bei längerem auch auf dem Zinn, aber nur in kleiner Menge und meist an den das Platin berührenden Stellen; ob diese Fällung auf Zinn in Folge einer selbstständigen Wirkung dieses Metalls, oder in Folge einer Uebertragung vom Platin stattfinde, läfst van den Broek unentschieden. — Derselbe hat nach dieser Methode Quecksilber im *Decoctum Zittmanni fortius* und im Blut, der Leber und der Galle eines Kaninchens nachgewiesen, dem 5 Grains Sublimat in eine Wunde eingerieben waren. Er hält dieselbe, da sie $\frac{1}{1000000}$ Quecksilber in Flüssigkeiten noch sicher angiebt, für ungleich empfindlicher als die Methoden von Orfila und von Flandin und Danger.

Quecksilber.

A. Kekulé (1) hat beobachtet, dafs eine Lösung von Quecksilberjodid in Jodwasserstoff durch Schwefelwasserstoff nur dann gefällt wird, wenn sie sehr verdünnt ist. In einigermafsen concentrirten Lösungen bewirkt Schwefelwasserstoff keine Fällung. Verdünnt man aber die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit mit viel Wasser, so scheidet sich Jodquecksilber-Schwefelquecksilber oder Schwefelquecksilber aus. Umgekehrt wird Quecksilbersulfid, selbst krystallisirtes, von Jodwasserstoffsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff gelöst, bei sehr concentrirter Säure schon in der Kälte, bei verdünnterer erst beim Erwärmen.

Silber. J. Nicklès (2) hat ein Verfahren beschrieben, sehr kleine Mengen von Silber aus Gemengen mit organischen Materien regulinisch und mit dem characteristischen Metallglanz durch den galvanischen Strom abzuscheiden. Derselbe benutzt hierzu ein einziges Kupfer-Zink-Element, und als Erregungsflüssigkeit Wasser für das Zink und eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd für das in der porösen Zelle enthaltene Kupfer. Das bei der qualitativen Prüfung erhaltene Chlorsilber wird in wässerigem Cyankalium gelöst (oder die zu prüfende Substanz, nachdem man sich von der Abwesenheit anderer Metalle, wie Blei, Quecksilber u. s. w. überzeugt hat, damit gemischt) und in diese Flüssigkeit als positives (Kupfer-) Polende ein Graphitstäbchen aus einem Bleistift, als negatives die Spitze eines dünnen blanken Kupferdrahtes eingetaucht. Ist der Strom so schwach, dafs sich am negativen Pol kein Wasserstoff entwickelt, so schlägt sich das Silber als glänzender Ueberzug auf dem Kupfer nieder; bei stärkerem Strom wird es pulverig gefällt. — Nicklès empfiehlt dasselbe Verfahren zur Reduction des Chlorsilbers in gröfserem Mafsstabe; als

(1) Ann. Ch. Pharm. Suppl. II, 101; J. pr. Chem. LXXXVII, 471. — (2) J. pharm. [3] XLI, 277; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. II, 114.

negatives Polende schlägt Er für diesen Zweck einen Cylinder von leichtflüssiger Metalllegirung vor, welcher nach beendigter Reduction durch Wasserdampf ausgeschmolzen werden kann und eine Scheide von (reinem ?) Silber zurückläfst. — Auch zur sicheren Nachweisung und regulinischen Abscheidung anderer Metalle, wie Kupfer, Blei, Wismuth und Antimon aus Geweben (diese werden über das Graphitstäbchen gewickelt) hält Nicklès den beschriebenen Weg für geeignet, empfiehlt jedoch, sich mit den Eigenthümlichkeiten der Methode, vor einer entscheidenden Anwendung derselben, vertraut zu machen.

Da alle Cyanmetalle, selbst das Cyansilber, durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt werden, so erhitzt man dieselben, nach H. Rose (1), Behufs ihrer Analyse am zweckmäfsigsten in einem geräumigen Platingefäfs mit nur sehr wenig Wasser enthaltender Schwefelsäure, bis zur Verjagung aller freien Säure. Die Anwendung von zweifach-schwefels. Ammoniak oder Kali bietet nicht dieselben Vortheile, wie die Schwefelsäure, obwohl die Cyanverbindungen ebenfalls vollkommen zerlegt werden. Durch Erhitzen der letzteren mit etwa 6 Th. neutralem oder basischem schwefels. Quecksilberoxyd bis zur Verflüchtigung des Quecksilbers erhält man jedoch recht gute Resultate, insbesondere wenn zuletzt etwas kohlens. Ammoniak zugefügt wird. Andere Methoden, wie das Schmelzen des Cyanmetalls mit einem Gemenge von kohlens. und salpeters. Alkali, oder von salpeters. und schwefels. Ammoniak, sind in Folge der leicht eintretenden Verpuffung weniger empfehlenswerth. Einige Cyanmetalle, wie z. B. Kaliumkobaltcyanid, lassen sich auch durch Glühen mit Salmiak in einer Atmosphäre von Wasserstoff vollkommen zersetzen; bei den Doppelcyanüren des Eisens und Kupfers Cyan.

(1) Pogg. Ann. CXV, 494, 557; vollständig auch Zeitschr. anal. Chem. I, 193, 288; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 344; Chem. News VI, 277.

Cyan. ist dieses Verfahren jedoch nicht so gut anwendbar, da das Eisen mit Kohle und das Kupfer mit Chlor verbunden im Rückstand bleibt. In der Blausäure, den Cyanalkalimetallen und deren Verbindungen mit Cyannickel, Cyankupfer und Cyanzink ist das Cyan sehr genau durch Fällung als Cyansilber bei Gegenwart von verdünnter Salpetersäure bestimmbar. Man übergiefst zweckmäfsig das Cyanmetall mit der Lösung von salpeters. Silber und fügt dann erst Wasser und Salpetersäure zu. Das Cyansilber wird auf einem gewogenen Filter bei 100° getrocknet oder durch viertelstündiges Rothglühen in einem Porcellantiegel in Metall verwandelt. Die Bestimmung des Quecksilbers im Cyanquecksilber läfst sich durch Fällung als Schwefelmetall (bei Gegenwart von etwas freier Säure, Ammoniak oder irgend eines Salzes) oder als Metall durch phosphorige Säure (1) leicht bewerkstelligen, schwieriger ist die Bestimmung des Cyans, sofern durch salpeters. Silber aus Cyanquecksilber nicht Cyansilber, sondern ein krystallinisches, in viel Wasser lösliches Doppelsalz gefällt wird. Am genauesten erhält man den Cyangehalt, wenn man die Lösung des Cyanquecksilbers mit (chlorfreiem) Kalihydrat und Schwefelkalium (oder Schwefelwasserstoffwasser) und dann, ohne zu filtriren, mit einer Lösung von Zinkoxyd in Kali versetzt. Aus dem Filtrat wird nun das Cyan durch salpeters. Silber und verdünnte Schwefelsäure gefällt. Durch metallisches Zink oder Eisen wird das Cyanquecksilber nur sehr unvollständig zersetzt. Läfst man aber eine Lösung von 1 Th. Cyanquecksilber in 25 bis 30 Th. Wasser etwa 36 Stunden in einer Stöpselflasche

(1) In Lösungen, welche Jod enthalten, gelingt nach Rose die Abscheidung des Quecksilbers als Chlorür mittelst phosphoriger Säure nicht. Aus einer Lösung von Quecksilberjodid in Salzsäure oder in Chlorkalium wird durch phosphorige Säure rothes oder auch gelbes Jodid gefällt. Die Lösung des letzteren in Jodkalium bleibt auf Zusatz von phosphoriger Säure auch bei Gegenwart von Salzsäure klar.

mit 1 Th. Cadmiumfeilspähnen in Berührung, so läfst sich in der Flüssigkeit die Menge des Cyans mittelst salpeters. Silber genau bestimmen. Das an den Wänden sich absetzende Cyancadmium löst man vorher in etwas Essigsäure. Cyansilber wird durch metallisches Zink bei Gegenwart von Wasser gar nicht, nach Zusatz von etwas Schwefelsäure nur theilweise zersetzt. Zur Bestimmung des Cyans in solchen Verbindungen, welche, wie die des Eisens, das Cyan nicht in einer als Cyansilber fällbaren Form enthalten, empfiehlt Rose, dieselben in wässeriger Auflösung oder als feines Pulver mit einem Ueberschufs von Quecksilberoxyd bis zur völligen Zersetzung zu kochen und aus dem Filtrat das Cyan, wie oben für Cyanquecksilber angegeben, auszufällen. Wenn sich, wie diefs bei den Cyanüren des Eisens der Fall ist, die Flüssigkeit von dem Eisen- und Quecksilberoxyd nicht klar abfiltriren läfst, so neutralisirt man dieselbe vorher nahezu mit Salpetersäure, wo sich das Eisenoxyd rasch absetzt.

J. Erdmann (1) hat das im Jahresber. f. 1861, 866 beschriebene Verfahren zur Ermittelung von organischen Basen bezüglich seiner Anwendbarkeit an mit Strychnin und Morphin vergifteten Thieren einer Prüfung unterworfen. Das Strychnin wurde gefunden in dem Magen und in der Speiseröhre von (mit 0,01 bis 0,02 Grm. salpeters. Salz vergifteten) Katzen und Kaninchen. Morphin liefs sich (bei einer Gabe von 0,30 Grm. des salzs. Salzes) im Magen und den Gedärmen eines Kaninchens leicht nachweisen; der Harn zeigte bei einer Gabe von 0,2 Grm. desselben Salzes nur eine Spur; bei 0,1 Grm. zeigte sich im Blut, im Magen und Dünndarm nur sehr schwache, im Harn gar keine Reaction auf Morphin mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure. Die zu untersuchende Sub- Organische Basen.

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXII, 360; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 466; Zeitschr. anal. Chem. I, 400; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXV, 145.

Organische Basen.

stanz wurde mit Salzsäure ausgekocht, der durch Leinwand colirte Auszug nach dem Uebersättigen mit Ammoniak mit Quarzsand verdampft und der gepulverte Rückstand mehrmals mit heifsem Amylalkohol behandelt. Dem alkoholischen Auszug wurde die Base durch Schütteln mit dem 10- bis 12fachen Vol. salzsäurehaltigen Wassers entzogen und die (entfettete) salzs. Lösung bei Strychnin mit Natron, bei Morphin mit Ammoniak gefällt. — J. Erdmann schliefst aus dem zuletzt angeführten Versuch, dafs das Morphin im Organismus einer Zersetzung unterliegt und demnach nur der unzersetzt gebliebene Antheil aufgefunden werden kann.

R. Palm (1) hat die Anwendbarkeit des von v. Uslar und Erdmann beschriebenen Verfahrens zur Nachweisung von Alkaloïden bei Vergiftungsfällen bestätigt. Palm modificirt dasselbe jedoch, um es auch für flüchtige Basen geeignet zu machen, in der Weise, dafs zur Extraction des Untersuchungsobjects verdünnte Phosphorsäure verwandt und der phosphors. Auszug, *vor* der Behandlung mit Ammoniak und Amylalkohol, zur Syrupdicke verdampft wird.

C. J. Koene (2) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs es bei der Prüfung von Alkaloïden mittelst der von Erdmann (3) angegebenen Reagentien wesentlich ist, destillirte Schwefelsäure anzuwenden, welche von Oxyden des Stickstoffs völlig frei ist, insofern bei Anwesenheit dieser letzteren Färbungen mit Morphin und Brucin auftreten, welche reine Schwefelsäure nicht giebt. Zur Abscheidung aller Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs empfiehlt Koene, die rohe Säure, mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt, zuerst mit schwefliger Säure, dann mit Schwefelwasserstoff zu sättigen, die geklärte Flüssigkeit

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 4; Chem. Centr. 1862, 470; Zeitschr. anal. Chem. II, 114. — (2) Bull. soc. chim. 1862, 54; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXV, 146. — (3) Jahresber. f. 1861, 868.

vom Niederschlag zu trennen, in einer durch successives Waschen mit Kalilauge, Salzsäure und Wasser gereinigten Retorte zu concentriren und das Destillat zu sammeln, sobald der Siedepunkt constant geworden ist. Organische Basen.

Auch A. Valser hat eine, nur in kurzem Auszug vorliegende (1) Abhandlung über die Nachweisung der Alkaloïde veröffentlicht. Er ersetzt zur Extraction derselben nach dem Verfahren von Stas (2) den gewöhnlichen Aether durch Essigäther, worin das Morphin leichter löslich ist. Unter den Fällungsmitteln hält Valser das Jodquecksilberkalium [schon von de Vrij zur Nachweisung des Strychnins angewandt (3)] für das empfindlichste. Es erzeugt in den Lösungen fast aller nichtflüchtigen Alkaloïde gelblichweifse, in Wasser, Säuren und verdünnten Alkalien unlösliche, in überschüssigem Reagens wenig, in Alkohol und meist auch in Aether leicht lösliche Niederschläge, welchen die allgemeine Formel: Alkaloïd, HJ + Hg_2J zukommen soll. (Strychnin wird noch aus Lösungen gefällt, die nur $\frac{1}{100000}$ enthalten; bei den flüchtigen Basen ist die Reaction nicht empfindlich.) Theobromin und Caffeïn, ferner Bitterstoffe, Kohlenhydrate und Säuren werden nicht gefällt, dagegen giebt das Reagens mit Proteïn- und Leimsubstanzen sowie mit Extractivstoffen bei Gegenwart von freier Säure (nicht in alkalischer Lösung) zähe elastische Niederschläge. Zur Characterisirung der rein dargestellten giftigen Alkaloïde hat Valser die wichtigsten Färbungen, welche dieselben bei der Einwirkung verschiedener Agentien zeigen, in einer Tabelle vereinigt, bezüglich welcher wir auf Seine Mittheilung verweisen.

(1) Aus Dessen gekrönter Preisschrift : Thèse soutenue à l'école de pharmacie, de Paris in Rép. chim. appliquée IV, 460 und hieraus in Zeitschr. anal. Chem. II, 79. — (2) Jahresber. f. 1851, 640. — (3) Jahresber. f. 1857, 602.

Gaultier de Claubry (1) macht darauf aufmerksam, daſs die Fällung durch Jodquecksilberkalium, wenn nicht vollkommen reine Alkaloïde vorliegen, wegen des angegebenen Verhaltens der Proteïnsubstanzen und extractiven Stoffe nur einen zweifelhaften Werth hat; auch ist Derselbe der Ansicht, daſs in legalen Fällen nicht die Constatirung irgend welcher Farbenerscheinungen, sondern nur die Reindarstellung des Alkaloïds und einer wohl characterisirten Verbindung desselben entscheidend sein kann.

J. Horsley (2) hat über die Beschaffenheit der Niederschläge, welche Nitroprussidnatrium in den Lösungen einiger organischen Basen (Strychnin, Brucin, Morphin) erzeugt und welche Er zur Characterisirung derselben für geeignet hält, Mittheilung gemacht.

Morphin. Guibourt (3) hat die von Guillermond (4) zur Bestimmung des Morphingehaltes im Opium gegebene Methode in folgender Weise modificirt. Man zieht das im Wasserbade getrocknete gepulverte Opium zuerst mit seinem vierfachen Gewichte, dann noch zweimal mit kleineren Mengen 75-80procentigem Alkohol (gleichgültig ob bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmung) aus, wascht den Rückstand mit Alkohol nach und preſst ihn aus. Die vereinigten filtrirten Flüssigkeiten werden mit überschüssigem Ammoniak versetzt (wendet man nur die zur Neutralisation erforderliche Menge von Ammoniak an, so scheidet sich das Morphin zum Theil als basisch-mekons. Salz ab), bis zur Verdunstung des freien Ammoniaks sich selbst überlassen, der Niederschlag sodann gesammelt,

(1) Aus Annales d'hygiène et de médecine légale [2] 1862, XVIII, 2. partie in Rép. chim. appliquée IV, 461. — (2) Chem. News V, 355. — (3) J. pharm. [3] XLI, 5, 97, 177; im Ausz. Rép. chim. appliquée IV, 55; Zeitschr. anal. Chem. I, 381; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 489. — (4) Jahresber. f. 1849, 607; vgl. auch Fordos, Jahresber. f. 1857, 605.

auf dem Filtrum zuerst mit 50procentigem, dann mit 40procentigem Weingeist und zuletzt mit Aether abgewaschen, getrocknet, zerrieben und das Narcotin durch wiederholte Digestion mit nicht zu kleinen Mengen Aether ausgezogen. Da das nach diesem Verfahren erhaltene Morphin stets eine nicht unerhebliche Menge von mekons. Kalk einschliefst, so bestimnt man, nachdem es wieder getrocknet worden, sein Gewicht, löst es in siedendem Weingeist von 90 pC. auf und wägt den hierbei ungelöst zurückbleibenden mekons. Kalk, wonach sich die Menge des reinen Morphins aus der Differenz ergiebt. Zeigt sich das mit Aether behandelte Morphin noch gefärbt, so empfiehlt Guibourt, dasselbe aus der alkoholischen, vom mekons. Kalk geschiedenen Lösung krystallisirt darzustellen und direct zu bestimmen. — Ein noch genaueres Resultat erhält man nach Guibourt, wenn nicht das Opium selbst, sondern das daraus bereitete wässerige halbflüssige Extract der angegebenen Behandlung unterworfen wird. — Bezüglich des von Guibourt nach dieser Methode bestimmten Morphingehaltes verschiedener Opiumsorten vgl. S. 374. Morphin.

R. Palm (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs die safrangelbe Färbung, welche Morphin durch Salpetersäure annimmt, bei Zusatz von Ammoniak in Dunkelbraun bis Schwarz übergeht; Er empfiehlt dies Verhalten zur Nachweisung kleiner Mengen von Morphin.

Für Morphin ist, wie Horsley (2) mittheilt, auch das Verhalten zu Silbersalzen characteristisch. Bringt man einen Tropfen einer 1procentigen Lösung von essigs. oder schwefels. Morphin zu 10 bis 15 Tropfen einer Lösung von salpeters. Silber (1 : 15) und agitirt die Mischung, so scheidet sich alsbald ein krystallinischer weifser Nieder-

(1) In der S. 614 angef. Abhandl. — (2) Chem. News VI, 6; im Ausz. Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXV, 273; Zeitschr. anal. Chem. I, 517.

schlag von metallischem Silber aus, während die überstehende, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit mit Salpetersäure noch eine rothe Färbung annimmt. Erwärmt man die Silberlösung vor dem Zusatz des Morphins in einer Porcellanschale, so überzieht sich diese sodann mit einer Silberhaut. Keine andere organische Base zeigt nach Horsley ein ähnliches Verhalten.

Chinin. Nach F. A. Flückiger (1) zeigen mit Schwefelsäure angesäuerte Lösungen von Chinin, wenn man sie in einer Probirröhre von rein weifsem Glas vor einem schwarzen Hintergrund dem directen Sonnenlicht aussetzt, die Fluorescenz bei einem Gehalte von nur $\frac{1}{100000}$ noch deutlich, während die Reaction mit Blutlaugensalz und Ammoniak, sowie die Fluorescenz im diffusen Licht nur $\frac{1}{5000}$ bis $\frac{1}{10000}$ erkennen läfst. Auch bei noch geringerem Gehalte (bis $\frac{1}{500000}$ mit Sicherheit) kann die Fluorescenz als blauer Lichtkegel hervorgerufen werden, wenn man durch eine Linse ein Bündel Lichtstrahlen seitwärts oder von oben in die Flüssigkeit fallen läfst.

Glénard und Guillermond (2) wenden jetzt zur Bestimmung des Chiningehaltes in Chinarinden nach Ihrem Verfahren (3) statt der normalen Schwefelsäure eine wässerige Lösung von Oxalsäure an (4,086 Grm. krystallisirte lufttrockene Oxalsäure in 1 Liter) und ersetzen die Ammoniakflüssigkeit durch eine wässerige (nicht alkoholische) Lösung von reinem Kali- oder Natronhydrat. Als Indicator benutzen Sie eine weingeistige Tinctur von St. Marthaholz, die durch freies Alkali sogleich eine lebhaft rothe Farbe annimmt.

Roger (4) fand, dafs bei der Prüfung des schwefels. Chinins nach Liebig's Verfahren, wenn man reinen

(1) Aus Schweizer. Zeitschr. f. Pharm. VII, 22 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 202; Zeitschr. anal. Chem. I, 373. — (2) J. pharm. [3] XLI, 40; im Ausz. Rép. chim. appliquée IV, 58; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 189; Zeitschr. anal. Chem. I, 381. — (3) Jahresber. f. 1858, 632. — (4) J. pharm. [3] XLI, 204; Chem. News V, 258.

alkoholfreien Aether anwendet, ein Theil des Chinins ungelöst bleibt und die Lösung nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen Gallerte erstarrt. Zur vollständigen Lösung des Chinins aus 1 Grm. des schwefels. Salzes sind nach Roger 25 Grm. absoluten Aethers nothwendig. Derselbe empfiehlt, zu dieser Probe einen mit 2 pC. seines Gewichts von 90procentigem Alkohol versetzten Aether anzuwenden, womit die Lösung bei den von Liebig angegebenen Verhältnissen sicher stattfinde. Chinin.

G. Kerner (1) vermuthet, dafs die Gallertbildung bei dem angegebenen Prüfungsverfahren in der Ausscheidung eines unlöslichen Doppelsalzes von schwefels. Chinin und schwefels. Ammoniak ihren Grund hat. Derselbe hält übrigens diese Methode für nicht mehr genügend, insofern die neuen Chinidin ähnlichen Basen ebenfalls in Aether ziemlich löslich sind, so dafs schwefels. Chinin, welches über 20 pC. eines Salzes dieser bis jetzt minderwerthigen Basen enthält, mit der Aetherprobe noch rein erscheint. Ein genaueres Verfahren hat Kerner auf die verschiedene Löslichkeit der freien Basen in Ammoniak und jene ihrer schwefels. Salze in Wasser gegründet. Die Bestimmung der letzteren allein würde, obwohl dieselbe bei den verschiedenen Basen grofse Unterschiede zeigt, keine ganz sicheren Anhaltspunkte bieten, da sie bei den einzelnen Salzen selbst nicht unerheblich schwankt, bei schwefels. Chinin z. B. von $\frac{1}{763}$ bis $\frac{1}{788}$, bei schwefels. α-Chinidin von $\frac{1}{117}$ bis $\frac{1}{103}$, bei schwefels. Cinchonidin von $\frac{1}{110}$ bis $\frac{1}{98}$. Die Löslichkeit der freien Basen in Ammoniak ist aber bis zu einem gewissen Grade derjenigen der Sulfate in Wasser umgekehrt proportional, so dafs gesättigte Lösungen der letzteren sehr ungleiche Mengen von Ammoniak zur völligen Lösung der Base in Anspruch nehmen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. I, 150; N. Jahrb. Pharm. XVII, 305.

Chinin.

CC. der bei + 15 gesättigten Lösung von		erfordern	CC. Ammoniakflüssigkeit von 0,920 spec. Gew.	CC. Ammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew.
5 schwefels.	Chinin	im Maximum	5	7
1 „	α-Chinidin	durchschnittlich	11	12,7
1 „	β-Chinidin	„	14,5	15,4
1 „	γ-Chinidin	„	10,9	12,5
1 „	Cinchonidin	„	16	16,5
1 „	Cinchonin	„	160.	

Sind dem schwefels. Chinin Sulfate anderer Chinabasen beigemengt, so gehen diese bei der Behandlung mit wenig kaltem Wasser vorzugsweise in Lösung und können in derselben leicht und mit Sicherheit nachgewiesen werden. — Als Probeflüssigkeit benutzt Kerner wässeriges Ammoniak von 0,960 spec. Gew. oder auch ein solches von unbekannter Stärke, das mit der kalt gesättigten Lösung von zuverlässig reinem schwefels. Chinin titrirt wurde. Zur qualitativen Probe werden 2 bis 4 Grm. des zu prüfenden Salzes, das keine freie Säure enthalten darf, mit 20 bis 40 CC. destillirten Wassers in einem Becherglase anhaltend gemischt und die Mischung nach halbstündigem Stehen bei + 15° (nöthigenfalls ist diese Temperatur durch Eintauchen in kaltes Wasser zu erhalten) abgepreſst und filtrirt. Von dieser klaren Lösung miſst man 5 CC. in eine Probirröhre, fügt 7 CC. Ammoniakflüssigkeit von 0,960 (oder das entsprechende Volum eines titrirten Ammoniaks) hinzu und mischt die beiden Flüssigkeiten durch öfteres Umkehren der mit dem Finger verschlossenen Röhre (starkes Schütteln ist zu vermeiden). Reines Chinin muſs sogleich oder nach einigen Augenblicken eine wasserklare Mischung geben. Bei nicht ganz unerheblichem Gehalt an fremden Basen (über 1 pC.) entsteht unmittelbar ein Niederschlag, bei schwächerem eine starke Opalescenz, welcher nach kurzer Zeit eine flockige Ausscheidung folgt; tritt nur schwaches Opalisiren ein, das auf Zusatz einiger weiterer $^1/_{10}$ CC. Ammoniakflüssigkeit verschwindet, so ist das Chininsalz als genügend rein

zu betrachten. Erscheint das Resultat zweifelhaft, so behandelt man eine gröfsere Menge des zu prüfenden Präparates mit weniger Wasser (5 Grm. mit 30 CC.) und wiederholt die Probe. — Bei einem Gehalte von $^1/_5$ pC. β-Chininsulfat ergiebt schon der erste Versuch eine opalisirende Flüssigkeit; bei $^1/_{10}$ pC. tritt diese Erscheinung erst bei der verstärkten Lösung ein. — Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an fremden Basen behandelt man 5 Grm. des Salzes so lange mit kleinen Mengen destillirten Wassers, bis voraussichtlich nur noch reines Chininsalz im Rückstand bleibt, wovon man sich durch die qualitative Prüfung mit $^1/_2$ CC. des letzten Auszugs überzeugt, vereinigt die Lösungen und verdünnt sie zu einem bestimmten Volum. Einen aliquoten gemessenen Antheil desselben versetzt man im Verhältnifs der qualitativen Probe mit der Probeflüssigkeit, sammelt den Niederschlag auf einem getrockneten gewogenen Filter von rasch durchlassendem Papier, wascht ihn zuerst mit wenig schwachem Ammoniak, dann mit Wasser aus und trocknet ihn bei 100° bis zum Constantbleiben des Gewichts. Ist das quantitativ bestimmte Alkaloïd als Cinchonin oder Cinchonidin erkannt, so erhält man durch Multipliciren des gefundenen Werthes mit 1,217 die entsprechende Menge von schwefels. Salz; für Chinidin und verwandte Basen läfst sich der Coëfficient 1,333 benutzen. Chinin.

Auch andere Chininsalze können nach diesem Verfahren geprüft werden, wenn man die Vorsicht gebraucht, ihre kalt gesättigte wässerige Lösung vor dem Zusatz von Ammoniak auf das Löslichkeitsverhältnifs des schwefels. Salzes zu verdünnen; anderenfalls löst sich die aus concentrirten Chininlösungen in Klumpen gefällte Base nur sehr schwierig wieder auf. — Bezüglich der von Kerner gegebenen Zusammenstellung und Characterisirung der besser gekannten Chinabasen verweisen wir auf die Abhandlung.

Strychnin.

Das von Reese (1) beobachtete Verhalten des Strychnins bei Gegenwart von Morphin hat mehrfache Erörterungen veranlafst. H. Letheby (2) ist der Ansicht, dafs bei genügender Sachkenntnifs und Sorgfalt die Nachweisung des Strychnins nie Schwierigkeiten bietet, in so fern die störenden Beimischungen entweder in Aether und Chloroform unlöslich sind, oder, wenn darin löslich, durch concentrirte Schwefelsäure zerstört werden. Digerirt man den Abdampfrückstand des ätherischen Auszugs mit 1 oder 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure in gelinder Wärme, übersättigt mit Kali und extrahirt abermals mit Aether, so erhält man durch Verdunsten dieses Auszugs das Alkaloïd rein, was durch die Abwesenheit einer Färbung bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure erkannt wird. — Letheby findet übrigens die Reaction mit Ferridcyankalium und mit zweifach-chroms. Kali weniger sicher als mit Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd oder dem galvanischen Strom.

R. P. Thomas (3) digerirt organische Gemenge, zur sicheren Nachweisung des Strychnins neben Morphin, mit verdünnter Essigsäure (1 Th. Säure von 1,041 und 2 Th. Wasser), erhitzt zuletzt zum Sieden, schüttelt die abgeprefste und filtrirte Flüssigkeit mit überschüssiger Kalilauge und mit Chloroform und verdampft das abgeschiedene Chloroform (worin das Strychnin gelöst ist, während das Morphin in der kalischen Lauge bleibt), um den Abdampfrückstand der Prüfung zu unterwerfen. Letztere liefert nach Thomas das zuverlässigste Resultat, wenn man die feste Substanz auf einer Porcellanplatte in wenig concentrirter Schwefelsäure löst, daneben eine kleine Menge gepulverten zweifach-chroms. Kali's oder Ferridcyankaliums mit einem Tröpfchen Wasser befeuchtet und mit einem Glasstabe beide Lösungen in Contact bringt.

(1) Jahresber. f. 1861, 871; ferner Chem. News V, 316; Zeitschr. anal. Chem. I, 399; Chem. Centr. 1862, 557. — (2) Chem. News VI, 6. — (3) Chem. News V, 341, 352; Zeitschr. anal. Chem. I, 517.

J. E. D. Rodgers (1) hat zur Trennung dieser beiden Basen Benzol empfohlen, worin Strychnin leicht löslich, Morphin dagegen unlöslich ist. Strychnin.

J. Horsley (2) versetzt die concentrirte, strychnin- und morphinhaltige Lösung mit einigen Tropfen einer gesättigten Lösung von neutralem chroms. Kali, wo sich die goldfarbigen, unter dem Mikroscop sternförmig erscheinenden Krystalle des chroms. Strychnins schnell abscheiden und auf einem Filter gesammelt werden können. Das kleinste Fragment eines solchen Krystalls giebt mit Schwefelsäure die Reaction höchst intensiv. Das chroms. Morphin scheidet sich viel langsamer ab und erscheint unter dem Mikroscop in der Form zusammengesetzter runder Körner mit dunklerem Rand (nach Fresenius als dicke Prismen, zuweilen sternförmig vereinigt); mit Schwefelsäure färbt es sich grün. Horsley gab ferner an, dafs die Strychninreaction bei Anwendung von Nitroprussidnatrium sicherer und intensiver auftrete, als mit anderen Oxydationsmitteln. Lösungen, die nur $^{1}/_{100000}$ Srychnin enthalten, zeigen die violette Färbung noch deutlich, wenn man wenig krystallisirtes Nitroprussidnatrium darin löst, einen Tropfen der Mischung auf einer Porcellanplatte verdunstet und den Fleck mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet.

Die Richtigkeit dieser letzteren Angabe ist von Rodgers (3), dem die Reaction mit Nitroprussidnatrium nicht gelang, bestritten worden. Horsley hat darauf erwiedert (4). Doch fand auch Fresenius (5), dafs reines Nitroprussidnatrium keine Färbung erzeugt. Derselbe vermuthet, dafs Horsley's Salz noch Ferridcyankalium enthielt. — Fresenius macht noch darauf aufmerksam, dafs Ferridcyankalium aus concentrirten Strychninlösungen sogleich

(1) Chem. News VI, 14; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 517. — (2) Chem. News V, 341; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 515. — (3) In der unter (1) angef. Mittheilung. — (4) Chem. News VI, 28; Zeitschr. anal. Chem. I, 517. — (5) Zeitschr. anal. Chem. I, 517.

goldglänzende Nadeln von Ferridcyanstrychnin fällt, wovon die kleinste Menge die Reaction mit Schwefelsäure giebt; concentrirte neutrale Lösungen von Morphin werden dagegen nicht gefällt. Wegen der nicht unbedeutenden Löslichkeit der Strychninverbindung in Wasser macht jedoch dieses Scheidungsverfahren, sowie das oben erwähnte mit chroms. Kali, auf Schärfe keinen Anspruch.

Anilin. Nach H. Letheby (1) können die kleinsten Mengen Anilin durch die Färbung nachgewiesen werden, welche diese Base unter dem Einflufs von Sauerstoff im *status nascens*, am sichersten mit electrolytisch ausgeschiedenem, zeigt. Bringt man 1 Tropfen einer Lösung von 1 Theil Anilin in 1000 Th. verdünnter Schwefelsäure (1 : 7) auf ein reines Platinblech und taucht in denselben den negativen Pol eines einzigen Grove'schen Elementes während der positive mit dem Platinblech verbunden ist, so wird der Tropfen zuerst blau, dann violett und zuletzt roth, welche Färbungen bei concentrirteren Lösungen mit grofser Intensität auftreten. Strychnin, für welches Letheby ein ähnliches Verhalten beschrieben hat (2), zeigt die violette Färbung nur mit concentrirter Schwefelsäure, während sie bei Anilin am besten mit verdünnter erhalten wird. — Alle Oxydationsmittel, wie Schwefelsäure mit Bleisuperoxyd oder Ferridcyankalium u. s. w., rufen übrigens dieselbe Erscheinung hervor, jedoch ungleich weniger intensiv. — Letheby ist zu diesen Versuchen durch einige Fälle von Vergiftung mit Nitrobenzol veranlafst worden, wobei Er die Thatsache beobachtet hat, dafs Nitrobenzol im Organismus in Anilin übergeht. Vgl. auch Seite 336.

Nicotin. Nach Palm (3) kann Nicotin selbst in sehr kleinen Mengen noch daran erkannt werden, dafs es sich beim gelinden Erhitzen mit sehr wenig Salzsäure vom spec.

(1) Chem. News V, 71; im Ausz. Rép. chim. appliquée IV, 79; Schmidt's Jahrb. d. ges. Med. CXVII, 145. — (2) Jahresber. f. 1856, 758. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 4.

Gew. 1,12 violett färbt, welche Färbung auf Zusatz von wenig concentrirter Salpetersäure in intensives Orange übergeht. — Coniin nimmt nach Demselben beim Erwärmen mit Salzsäure eine characteristische „bläulichgrüne, krystallinische Beschaffenheit“ an. Nicotin.

Wittstein (1) hat zur Bestimmung des Ammoniak- und Nicotingehaltes im Tabak folgendes Verfahren angewandt. 1000 Grm. des lufttrockenen zerschnittenen Tabaks werden mit 9000 Grm. Wasser und 100 Grm. Salzsäure von 1,13 spec. Gew. einen Tag heifs digerirt, die Flüssigkeit sodann abfiltrirt und der Rückstand ausgewaschen. Die vereinigten, auf 3000 Grm. verdampften Auszüge werden sodann mit 250 Grm. Kalihydrat destillirt und das mindestens 2000 Grm. betragende Destillat mit verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Gehalt gesättigt, wodurch die Gesammtmenge von Nicotin und Ammoniak bestimmt ist. Die neutralisirte Lösung wird verdunstet und das schwefels. Nicotin dem trockenen Salzrückstand durch Schütteln mit absolutem Alkohol entzogen. In dem rückständigen schwefels. Ammoniak wird nun durch Fällen mit Chlorbaryum die Schwefelsäure bestimmt und aus dem Unterschiede der beiden Mengen Schwefelsäure das Nicotin berechnet.

Zur volumetrischen Bestimmung organischer Säuren empfehlen Berthelot und Péan de Saint Gilles (2) eine normale Lösung von Barytwasser als in mehrfacher Hinsicht Vorzüge bietend. Znr Ermittelung der Reinheit eines zusammengesetzten Aethers erhitzen Sie denselben in einem verschlossenen Gefäfs 24 Stunden lang mit einem bekannten überschüssigen Volum titrirten Barytwassers. Der Säuregehalt des Aethers ergiebt sich dann durch volumetrische Bestimmung des Barytüberschusses mittelst Schwefelsäure. Feldhaus (3) verfährt zur Ermittelung Organische Säuren.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 351. — (2) Instit. 1862, 110. — (3) Arch. Pharm. [2] CXII, 36; Chem. Centr. 1862, 652; Zeitschr. anal. Chem. I, 501.

der Menge von reinem Essigäther in dem pharmaceutischen Präparat in ähnlicher Weise. Er zersetzt den Aether durch Barytwasser, entfernt den freien Baryt mit Kohlensäure und bestimmt den als essigs. Salz gelösten Baryt mit Schwefelsäure.

Prüfung des Essigs.

Wie der Gehalt des Essigs an Essigsäure durch Titrirung eines bestimmten Volums mit normalem Alkali und Ermittelung des spec. Gew. durch das Aräometer genau bestimmt werden kann, hat J. J. Pohl (1) beschrieben und Gehaltstabellen für das Ergebnifs der Titrirung bei verschiedenem spec. Gew. berechnet.

Weinsäure; Citronsäure.

G. Schnitzer (2) hat ein zur Bestimmung der Weinsäure neben anderen organischen Säuren geeignetes Verfahren mitgetheilt, welches auf der Thatsache beruht, dafs saures weins. Kali in Citronsäure schwieriger als in irgend einer anderen Säure löslich ist. — Die weinsäurehaltige Lösung wird hiernach zur Abscheidung vorhandener Metalloxyde unter Erwärmen mit Kalilauge oder kohlens. Kali schwach übersättigt, von einem etwaigen Niederschlage abfiltrirt und nach dem Erkalten so lange mit einer Lösung von Citronsäure versetzt, als der Niederschlag von Weinstein noch zunimmt. Man sammelt denselben entweder auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wascht ihn mit Weingeist und bestimmt sein Gewicht nach dem Trocknen bei 100°, oder man prüft ihn alkalimetrisch mit normaler Natronlauge. Zur Scheidung der Weinsäure und Citronsäure fällt Schnitzer aus der Lösung, welche keine anderen durch Kali oder Kalk fällbaren Substanzen enthalten darf, durch vorsichtigen Zusatz von Kalilauge oder kohlens. Kali die Weinsäure aus und behandelt den Niederschlag von saurem weins. Kali wie angegeben. In dem mit den weingeistigen Waschwassern vereinigten

(1) Dingl. pol. J. CLXIII, 365. — (2) Dingl. pol. J. CLXIV, 132; Chem. Centr. 1862, 316; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 384; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 314, mit Bemerkungen von Erlenmeyer.

Filtrat ist die ganze Menge der Citronsäure enthalten; es wird zur Verjagung des Alkohols (und der Kohlensäure) erhitzt, unter Zusatz von Chlorcalcium zur Zersetzung des citrons. Kali's durch Eindampfen concentrirt, zuletzt mit schwach überschüssigem Kalkwasser anhaltend gekocht, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit kochendem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Je 258 Th. desselben, oder wenn man seinen Kalkgehalt in gewöhnlicher Weise bestimmt, je 84 Th. Kalk entsprechen 192 Th. krystallisirter Citronsäure. Da der gelöst gebliebene Theil der Weinsäure ebenfalls als Kalksalz in diesen Niederschlag eingeht, so fallen die Resultate wohl etwas zu hoch aus; Schnitzer hält jedoch nach Seinen Versuchen dieses Scheidungsverfahren für genauer als jenes durch Kalkwasser.

W. Henneberg, F. Stohmann und F. Rautenberg (1) geben an, daſs das Verfahren von Wreden (2) zur Bestimmung der Hippursänre im Harn aus dem Grunde keine genauen Resultate gebe, weil eine völlig neutrale Auflösung von Eisenchlorid so von der Faser des Papiers zersetzt wird, daſs das darunter befindliche Blutlaugensalzpapier keine Spur von Eisen mehr erkennen läſst und weil es mit gewöhnlichem Eisenchlorid nicht gelingt, den Endpunkt der Reaction mit Sicherheit zu erkennen. Befriedigendere Resultate erhalte man mit salpeters. Eisenoxyd, nachdem durch salpeters. Bleioxyd der Farbstoff und andere Körper aus dem Harn entfernt sind, wiewohl auch in diesem Fall und, wie es scheint, in Folge der Gegenwart von Substanzen, welche auf das Eisenoxyd reducirend einwirken, das Verfahren noch unsicher ist. Hippursäure.

Zur Aufsuchung der Harnsäure im Serum empfiehlt Garrod (3), 3 bis 6 Grm. desselben mit 6 bis 12 Tropfen Harnsäure.

(1) In der S. 541 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1859, 700. — (3) Rép. chim. appliquée IV, 397.

Essigsäure zu versetzen und in einem Schälchen in Berührung mit einem Leinenfaden fast zur Trockne zu verdampfen. An dem herausgenommenen Faden findet man bei 50- bis 60facher Vergröfserung rhombische Krystalle von Harnsäure. Bei einem Gehalt der Flüssigkeit von 0,025 Harnsäure sollen sich 2 bis 3 Krystalle erzeugen; bei 0,2 sei der Faden damit bedeckt. Garrod schätzte in dieser Weise, dafs in 1000 Th. Serum eines Epileptischen 0,045 bis 0,175 Harnsäure enthalten seien.

Pikrotoxin. Nach J. W. Langley (1) färbt sich Pikrotoxin, wenn man es trocken mit der 3- bis 4fachen Menge salpeters. Kali's zusammenreibt, die Mischung mit concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet und hierauf mit starker Kali- oder Natronlauge übersättigt, lebhaft rothgelb und theilt diese Färbung, indem es sich theilweise löst, auch der Flüssigkeit mit. Andere Oxydationsmittel (Chlor) rufen bei Gegenwart von freiem Kali die Erscheinung ebenfalls hervor, obschon weniger leicht. Dieselbe verschwindet übrigens unter allen Umständen nach einiger Zeit wieder. Da diejenigen Substanzen, welche ein ähnliches Verhalten zeigen (Strychnin, Zucker), leicht durch ein Scheidungsverfahren ausgeschlossen werden können, und die Reaction noch mit 0,2 Milligrm. Pikrotoxin deutlich eintritt, so hält Langley dieselbe, neben der Krystallform, der Schwerlöslichkeit in saurem Wasser und der Leichtlöslichkeit in Kalilauge, zur Identificirung des Pikrotoxins für vollkommen genügend. — Zur Nachweisung desselben in einer Flüssigkeit (Bier) ist dieselbe mit Salzsäure anzusäuern, mit Aether zu schütteln und die ätherische Schicht zu verdunsten. Bei Anwesenheit von Pikrotoxin läfst der Rückstand unter dem Mikroscop prismatische Krystalle erkennen (was mit Schmidt's Angaben im Widerspruch

(1) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 109; Chem. News VI, 127; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 396.

steht, s. u.), löst sich leicht in Kalilauge, beim Erhitzen mit gelber Farbe und zeigt weiter das oben angegebene Verhalten. Feste organische Substanzen oder Gewebe extrahirt Langley zuerst mit heifsem Alkohol und behandelt dann das alkoholische Extract mit verdünnter Salzsäure und Aether. Pikrotoxin.

Auch W. Schmidt (1) hat über die Nachweisung des Pikrotoxins Mittheilung gemacht. Er findet die von Herapath (2) beschriebene Methode, wonach das Pikrotoxin seiner wässerigen Lösung durch Digestion mit Kohle entzogen werden soll, wegen der geringen Absorbirbarkeit dieses Bitterstoffs völlig unbrauchbar in den Fällen, wo es sich um kleine Mengen desselben handelt, so dafs es vielmehr seine Reindarstellung wesentlich erleichtert, durch vorläufige Behandlung mit Thierkohle den Lösungen Farbstoffe, Harze und extractive Materien zu entziehen. Schmidt fand folgendes Verfahren geeignet. Man verdampft bei wässerigen Flüssigkeiten (wie Bier) 1 Liter im Wasserbade zur Syrupconsistenz, nimmt den Rückstand in so viel Wasser auf, dafs die Lösung dünnflüssig wird, schüttelt dieselbe mit 5 bis 6 Grm. Thierkohle, filtrirt nach mehrstündiger Einwirkung und fällt das Filtrat mit basisch-essigs. Bleioxyd vollständig aus. Der vom Niederschlag getrennten weingelben Flüssigkeit setzt man 5 bis 10 pC. Amylalkohol zu, schüttelt damit wiederholt und trennt nach 24 stündiger Ruhe die ölige Schicht, welche den gröfsten Theil des Pikrotoxins enthält; durch Wiederholung der Behandlung mit der wässerigen Lösung läfst sich der noch zurückgebliebene Antheil ebenfalls gewinnen. Die vereinigten Auszüge überläfst man der freiwilligen Verdunstung an einem mäfsig warmen Orte (Erhitzen ist zu vermeiden),

(1) J. pr. Chem. LXXXVII, 344; Dingl. pol. J. CLXVII, 146; Chem. Centr. 1863, 249; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 399. — (2) In Hill Hassall's Schrift : Food and its adulterations. Lond. 1855, 630.

Pikrotoxin. löst den gelblichen Rückstand in schwachem Weingeist, verdunstet zur Trockne, kocht dann einige Zeit mit Wasser, dem eine geringe Menge Schwefelsäure zugesetzt worden ist, entfärbt mit Thierkohle, filtrirt und dampft ein, bis die Flüssigkeit einen deutlich bittern Geschmack zeigt. Man schüttelt dieselbe dann wiederholt mit Aether und überläſst den ätherischen Auszug nach Zusatz von wenig Alkohol dem Verdunsten. Der hierbei bleibende Rückstand kann durch nochmaliges Lösen in schwachem Weingeist und Verdunstenlassen in characteristischen feinen seideglänzenden Krystallen erhalten werden, die sich zu gewundenen Büscheln vereinigen. Aus den Lösungen in Amylalkohol und in Aether lassen sich nach Schmidt keine Krystalle erhalten. — In der zur Entfärbung benutzten Kohle, sowie im Bleiniederschlage bleiben nur Spuren von Pikrotoxin zurück, die durch heiſsen Weingeist ausgezogen werden können. — Bei weingeistigen Lösungen genügt es, diese zu verdampfen, den Rückstand mit kochendem Wasser auszuziehen und die durch Thierkohle entfärbte und durch Abdampfen concentrirte Lösung mit Aether u. s. w. zu behandeln (1).

Als characteristisch für Pikrotoxin betrachtet Schmidt seine eigenthümliche Krystallisation (die kleinste Menge von reiner Substanz zeigt dieselbe, auf einer Glasplatte mit schwachem Weingeist übergossen, beim freiwilligen Verdunsten sehr schön), den stark bittern Geschmack, seine Fähigkeit, Kupferoxyd in alkalischer Lösung zu reduciren und sein Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure und zweifach-chroms. Kali, womit es sich rothbraun und beim Erwärmen dunkelbraun färbt. Nach dem beschriebenen Verfahren konnten 40 Milligrm. in einer Flasche Bier mit völliger Sicherheit nachgewiesen werden. — Bezüglich der

(1) Zusatz einer Säure wird hierbei nothwendig sein; vgl. Gmelin's Handb. d. Chem. VII, 430 oben.

übrigen von Schmidt besprochenen Eigenschaften des Pikrotoxins müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Stärkmehl.

Dragendorff (1) hat ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Stärkmehls beschrieben, welches auf der Unlöslichkeit desselben in alkoholischer Kalilösung und seiner Löslichkeit in Diastase und beim Erhitzen mit verdünnten Säuren beruht. 2 bis 3 Grm. der gepulverten und bei 100° getrockneten Substanz werden mit 25 bis 30 Grm. einer Lösung von 5 bis 6 Th. Kalihydrat in 94 bis 95 Th. möglichst absoluten Alkohols in einer zugeschmolzenen Glasröhre (oder in einem luftdicht verschliefsbaren silbernen Gefäfs) 18 bis 30 Stunden lang bei 100° digerirt, sodann der Inhalt noch heifs auf ein mit Salzsäure extrahirtes, bei 100° getrocknetes und gewogenes Filtrum von gut durchlassendem Papier gegeben, anfangs mit heifsem absolutem Alkohol, dann mit kaltem gewöhnlichem Weingeist und zuletzt mit destillirtem Wasser, welchem bei schleimreichen Substanzen eine kleine Menge Weingeist zuzusetzen ist, erschöpfend ausgewaschen. Das Filtrum wird nebst Inhalt zuerst bei 50°, dann bei 100° getrocknet und sein Gewicht bestimmt. Der Verlust, welcher sich nach Abzug vom Gewicht der angewandten Substanz ergiebt, entspricht dem Gehalt an Proteïnsubstanzen, Fett, Zucker und einem Theil der Salze. Der Rückstand nebst dem zerschnittenen Filtrum wird nun mit Wasser, das 5 pC. Salzsäure enthält, so lange erhitzt, bis eine Probe sich mit Jodlösung nicht mehr bläut, wonach das Residuum von der sauren Flüssigkeit getrennt, gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen wird. Dragendorff betrachtet den hierbei gefundenen Gewichtsverlust als ziemlich genau dem Stärkmehlgehalte entsprechend; vorhandene, in Kali, Alkohol und Wasser unlösliche, in Salzsäure lösliche Mineralsubstanzen, welche einen Fehler veranlassen

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 41; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 523.

Stärkmehl. würden, können durch Verdampfen des sauren Filtrates zur Trockne und Einäschern des Rückstandes bei möglichst niedriger Temperatur bestimmt und in Abrechnung gebracht werden. Dieser Fehler läfst sich übrigens vermeiden, indem man das Stärkmehl statt mit saurem Wasser, mit einem concentrirten Malzauszug bei 56° extrahirt. — Bei Substanzen, die viel Schleim enthalten, ist concentrirte Kochsalzlösung, mit wenig Salzsäure angesäuert, zur Extraction vorzuziehen; der ungelöste Rückstand ist in diesem Falle mit weingeisthaltigem Wasser auszuwaschen. Selbstverständlich kann das Stärkmehl auch aus dem gebildeten Zucker bestimmt werden; Dragendorff bewerkstelligt jedoch hierzu die Extraction mit einer stärker (als die oben angegebene) verdünnten Salzsäure oder mit Oxalsäurelösung. — Im Rückstande sind nun neben Cellulose noch Schleim, Lignin, Cuticula und Korksubstanz enthalten; die letzteren können von der Cellulose durch kurze Digestion mit chlors. Kali und verdünnter Salpetersäure getrennt werden.

Bezüglich der von Dragendorff nach diesem Verfahren ausgeführten Untersuchungen von Samen und Wurzeln verweisen wir auf die Abhandlung.

Zucker. Wie A. Vogel (1) beobachtet hat, verhält sich Rohrzucker bei der von Mulder beschriebenen Reaction (2), wohl durch den Einflufs der freien Säure der Indigolösung, dem Traubenzucker ähnlich. Vogel zieht es defshalb vor, die zu prüfende Flüssigkeit mit wenig Lackmustinctur zum Sieden zu erhitzen und dann einige Tropfen einer Lösung von kohlens. Natron zuzusetzen. Bei Gegenwart von Traubenzucker oder Milchzucker tritt sogleich Entfärbung ein; Rohrzucker zeigt keine Einwirkung auf den Farbstoff.

(1) N. Jahrb. Pharm. XVIII, 203. — (2) Jahresber. f. 1860, 675

Zur Bestimmung des Fettgehaltes in Samen extrahirt Dragendorff(1) dieselben mit sogen. Benzol von möglichst niedrigem Siedepunkt in einem Deplacirungsrohr, dessen spitz zugehender unterer Theil Steinchen und gröberen und feineren Sand enthält und das in eine zweihalsige Flasche eingesetzt wird, deren zweiter Tubus mit einer Handluftpumpe in Verbindung steht. Letztere dient zur Regulirung des Abflusses. Aus dem extrahirten Rückstande können durch Wasser die löslichen Albuminate, welche das Benzol nicht coagulirt, ausgezogen werden. **Extraction von Fetten.**

Eine Zusammenstellung der Methoden zur Prüfung ätherischer Oele auf Verfälschungen hat Bolley (2) gegeben. **Prüfung ätherischer Oele.**

F. Goppelsröder (3) hat gezeigt, wie sich die Beobachtung Schönbein's, daſs Lösungen verschiedener Substanzen von Filtrirpapier mit sehr ungleicher Schnelligkeit und Intensität aufgesogen werden, zur Trennung und Unterscheidung verschiedener Farbstoffe, die in derselben Lösung enthalten sind, benutzen läſst. Wir müssen auf die Abhandlung verweisen. **Farbstoffe.**

Wie A. Müller (4) mittheilt, läſst sich der Fettgehalt der Milch nach Versuchen von Eisenstuck sicherer als nach den jetzt üblichen Methoden auf die Weise bestimmen, daſs man 1 Vol. derselben mit 7 Vol. einer Mischung von 3 Vol. absoluten Aethers und 1 Vol. absoluten Alkohols schüttelt, 1 Tag in Berührung läſst und einen abgehobenen gemessenen Antheil in gelinder Wärme verdunstet. Das zurückbleibende Fett wird zuletzt geschmolzen und in das zur Wägung bestimmte Gefäſs gegossen, wonach man **Milch.**

(1) Aus Schweiz. Zeitschr. f. Pharm., 7. Jahrg., 160 in Zeitschr. anal. Chem. I, 491. — (2) J. pharm. [3] XLI, 453; Zeitschr. anal. Chem. I, 375. — (3) Pogg. Ann. CXV, 487; Dingl. pol. J. CLXIV, 212; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XII, 81; Chem. Centr. 1862, 331; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 378; Rép. chim. appliquée IV, 156, 186; J. pharm. [3] XLII, 347; Chem. News VI, 160. — (4) J. pr. Chem. LXXXVI, 380; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. II, 107.

das Abdampfgefäfs, worin geringe Mengen gelöst gewesenen Milchzuckers und Caseïns haften, mit Aether nachwascht und abermals verdampft. Bei der Berechnung vom Theil aufs Ganze ist eine Correction für die etwa 2 Volumprocente betragende Contraction der Mischung nothwendig. — Auch über die Analyse der Butter hat A. Müller Mittheilung gemacht. — Th. Gerding (1) hat die Verfälschungen der Milch und deren Nachweis besprochen.

Blutflecken. O. L. Erdmann (2) hält es zur gerichtlichen Erkennung von Blutflecken, namentlich wenn nur wenig Untersuchungsmaterial vorliegt, für sicherer, einige wenige entscheidende Charactere des Blutes zu constatiren, als eine grofse Zahl weniger sicherer Prüfungsmethoden anzuwenden, die nur durch ihre Summirung den gesuchten Beweis liefern können. Nach Erdmann genügt zu diesem Zwecke die Darstellung der Häminkrystalle und wo dies möglich ist, der Nachweis farbloser Blutzellen. Letztere sind durch Aufweichen des Fleckens mit Kochsalzlösung, Zuckerwasser, Jodwasser oder einer ähnlichen, dem Blut gegenüber indifferenten Flüssigkeit blofszulegen und mit Hülfe des Mikroscops aufzusuchen. Zur Darstellung der Häminkrystalle empfiehlt Erdmann folgendes Verfahren: Man bringt ein abgelöstes Theilchen eines Fleckens oder eine kleine Menge des eingetrockneten Blutauszugs mit einer Spur Kochsalz auf das Objectglas, bedeckt mit einem Deckplättchen und läfst mittelst eines Glasstabes einen Tropfen Eisessig zufliefsen. Nachdem man sich durch Besichtigung des Fleckens unter dem Mikroscop von der Abwesenheit krystallinischer, dem Hämin ähnlicher Substanzen überzeugt hat, erhitzt man das Objectglas über einer kleinen Flamme, so jedoch, dafs die Flüs-

(1) N. Jahrb. Pharm. XVII, 320. — (2) J. pr. Chem. LXXXV, 1; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. I, 272 mit Bemerkungen von Neubauer; J. pharm. [3] XLI, 330; kurze Angabe des auf Darstellung der Häminkrystalle Bezüglichen Rép. chim. pure IV, 459.

sigkeit nicht zum Sieden kommt, ersetzt die Essigsäure im Maſse ihrer Verdunstung und besichtigt den Flecken, wenn die Ränder desselben erblaſst sind, nach dem Erkalten unter einer 250 fachen Linearvergröſserung (Neubauer empfiehlt eine mindestens 370 fache). Bei Blutflecken zeigen sich in deren unmittelbarer Nähe zahllose, meist sehr kleine, mehr oder weniger durchsichtige, gelbbräunliche bis röthlichgelbe rhombische Plättchen, die sich bei weiterem Erwärmen vermehren und vergröſsern und die durch ihre Form und Farbe, sowie durch die Eigenschaft, sich in Kalilauge mit grüner Farbe zu lösen, wohl characterisirt sind. Bezüglich der Nachweisung des Bluts in damit getränkter Erde fand Erdmann zwar die Erfahrung Rose's (1), daſs frisch gefällte Thonerde und Eisenoxyd und sogar Eisenrost und getrockneter Thon bei längerem Contact den Blutfarbstoff seiner verdünnten (nicht der concentrirten) Lösung entziehen, bestätigt; auch beobachtete Er weiter, daſs die getrockneten Verbindungen dieser Oxyde mit Blutroth in Essigsäure unlöslich sind und folglich keine Häminkrystalle liefern. Nichtsdestoweniger konnte Er aus den verschiedensten Bodenarten, die mit Blut getränkt und getrocknet waren, durch Behandlung mit Wasser röthliche oder bräunliche Auszüge und aus diesen Häminkrystalle erhalten. Giebt eine solche Erde den Blutfarbstoff nicht an Wasser ab, so geht derselbe doch bei der Digestion mit Kalilauge in Lösung und beim Fällen dieser Lösung mit Chlorwasser in das entstehende weiſse Coagulum über. Wird letzteres getrocknet und mit Chlornatrium und Eisessig geprüft, so erhält man dem Hämin sehr ähnliche, in der Form etwas abweichende, schwarzrothe, undurchsichtige, stäbchenförmige Aggregate prismatischer Krystalle, die in Kalilauge ebenfalls löslich sind (2). Blutflecken.

(1) Jahresber. f. 1854, 755. — (2) Dieselben Krystalle erhielt Erdmann aus dem nach Berzelius' Vorschrift dargestellten Blutroth durch Lösen in Kalilauge, Fällen mit Chlorwasser und weitere Behandlung wie oben.

Blutflecken. Zur Feststellung der Säugethierspecies oder Gattung, von welcher ein Blutfleck stammt, hält Erdmann die jetzigen Hülfsmittel (Geruchsprobe und mikrometrische Messung der Blutzellen) in den meisten Fällen für durchaus unzureichend. — Erdmann macht noch auf die mögliche und wirklich vorgekommene Verwechslung einer Alge (*Porphyridium cruentum* Nägeli) mit Blut aufmerksam. Im feuchten Zustand ist dieselbe gallertartig und völlig von der Farbe des geronnenen Blutes. Ihre Zellen sind eben so grofs oder etwas kleiner als Blutzellen, aber nicht scheiben- sondern kugelförmig, blafs granulirt und meist violettröthlich, doch auch heller gefärbt; bei älteren zieht sich der Inhalt zu einer dunkelrothen centralen Kugel zusammen, wodurch die Ränder der Zelle farblos und durchsichtig werden. Durch Zusatz von Wasser werden sie in ihrer Form nicht verändert, wodurch sie sich sogleich und sicher von Blutzellen unterscheiden; sie entfärben sich bei längerem Erwärmen mit Chlornatrium und Essigsäure und vergröfsern ihr Volum; Häminkrystalle können jedoch daraus nicht gewonnen werden. Der wässerige, bei frischen Algen röthliche, bei älteren farblose Auszug zeigt alle Reactionen einer verdünnten Eiweifslösung, wie man dieselbe durch Ausziehen getrockneten Blutes mit Wasser erhält und giebt sonach einen Beleg für die Unsicherheit dieser Prüfungsweise.

Wilbrand (1) hat versucht, die etwas abweichende Form und Vereinigungsweise der Häminkrystalle aus dem Blut verschiedener Thiergattungen zur Charakterisirung der Blutarten zu verwerthen.

Leukämisches Blut u. -Harn. W. Körner (2) hat im Blut eines leukämischen Kranken Hypoxanthin, Milchsäure und Ameisensäure und im Harn desselben Hypoxanthin und Milchsäure aufge-

(1) Aus Med. Centr. Zeit. 1861, Nr. 95 in Zeitschr. anal. Chem. I, 392, mit Bemerkungen von Neubauer. — (2) Aus Arch. f. pathol. Anatomie und Physiologie XXV in Zeitschr. anal. Chem. I, 503.

funden und das bei der Untersuchung befolgte Verfahren ausführlich beschrieben.

Wie G. Werther (1) gefunden hat, können nach Millon's Methode (2) zur Bestimmung des Harnstoffs übereinstimmende und genaue Resultate nicht erhalten werden. Zur Zersetzung des Harnstoffs wandte Werther, da die Darstellung des salpetrigs. Quecksilberoxyds nach Millon weder auf nassem noch auf trockenem Wege gelang, entweder salpetrige Salpetersäure oder eine Auflösung von sapetrigs. Bleioxyd an; zum Ansäuern diente verdünnte Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure. Die Kohlensäure wurde gasometrisch bestimmt und betrug, bei vielfach modificirtem Verfahren, immer erheblich (bis zu $^1/_5$) weniger als die berechnete Menge. Harnstoff.

Zur Darstellung der normalen Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd (zur Titrirung des Harnstoffs) empfiehlt Dragendorff (3), 96,8554 Grm. reines Quecksilberchlorid mit überschüssiger verdünnter Kali- oder Natronlauge zu fällen, den zuerst durch Decantiren, dann auf dem Filtrum völlig ausgewaschenen Niederschlag in der genau nöthigen Menge verdünnter Salpetersäure zu lösen und annähernd auf ein Liter zu verdünnen. Die richtige Verdünnung giebt man der Flüssigkeit nach der Prüfung mit Harnstoff. Die so dargestellte Lösung enthält keine freie Säure und ist gleichwohl vollkommen haltbar; sie läſst sich zur Syrupconsistenz verdampfen und ohne Ausscheidung von basischem Salz wieder verdünnen; wird sie zuerst im Wasserbade und dann über Schwefelsäure concentrirt, so erstarrt der Rückstand zu groſsen Krystallblättern, die sich in Wasser klar lösen. Dragendorff vermuthet, daſs in diesem Salze die gelbe Modification des Oxyds enthalten ist.

(1) J. pr. Chem. LXXXVI, 303; in einer Note zu der S. 580 angeführten Abhandl. von Lang. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 991. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 102; im Ausz. Chem. Centr. 1863, 159; Zeitschr. anal. Chem. II, 86.

Henneberg, Stohmann und Rautenberg (1) haben weiter beobachtet, daſs der Gehalt des Rinderharns an Hippursäure die Bestimmung des Harnstoffs nach dem volumetrischen Verfahren von Liebig nicht unmittelbar erlaubt, sofern dadurch ein Mehrverbrauch der Quecksilberlösung bedingt ist. Sie entfernen deshalb aus solchem Harn (nachdem derselbe in der Siedehitze mit Salpetersäure schwach übersättigt und durch gebrannte Magnesia wieder neutralisirt ist) die Hippursäure durch ein bestimmtes, in geringem Ueberschuſs zugesetztes Volum einer verdünnten Lösung von möglichst neutralem salpeters. Eisenoxyd, welches gleichzeitig den Harn fast vollständig entfärbt. Bezüglich der keinen Auszug gestattenden Einzelnheiten des Verfahrens und der angebrachten Correctionen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Harn; Bestimmung der festen Bestandtheile.

Die Gesammtmenge der festen Bestandtheile des Harns läſst sich bekanntlich durch Eindampfen in der Wärme, wegen der Entwickelung von Ammoniak, nicht mit Genauigkeit bestimmen und andererseits ist auch das Verdunsten und Eintrocknen des Harns im luftverdünnten Raum wegen der hygroscopischen Beschaffenheit des Rückstandes schwierig. Neubauer (2) hat in einer diesem Gegenstand gewidmeten Abhandlung festgestellt, daſs die Entwickelung von Ammoniak, wie Lehmann vermuthet hatte, in der Einwirkung des sauren phosphors. Natrons auf Harnstoff ihren Grund hat und daſs eine exacte Bestimmung der festen Harnbestandtheile demnach die Kenntniſs der Menge des verdunsteten Ammoniaks zur Berechnung des entsprechenden Harnstoffs voraussetzt. Neubauer nimmt zu diesem Zweck die Verdampfung in einem Luftstrome vor und leitet das entwickelte Ammoniak in titrirte Schwefelsäure. Das Verfahren selbst ist

(1) In der S. 541 angef. Abhandl. — (2) Zeitschr. anal. Chem. I, 166.

folgendes: Eine Glasröhre von etwa 2 Centimeter Durchmesser wird in einem eigenthümlichen, in der Abhandlung durch Zeichnung verdeutlichten Wasserbade horizontal befestigt und einerseits mit einem Chlorcalciumrohr, andererseits durch eine gebogene und ausgezogene Glasröhre mit einem Waschfläschchen luftdicht verbunden, in welchem ein gemessenes Volum titrirter Schwefelsäure enthalten ist. Der doppelt durchbohrte Kork dieses Fläschchens nimmt die Glasröhre auf, deren Spitze in die Schwefelsäure eintaucht; in der zweiten Oeffnung ist eine Ableitungsröhre befestigt, die mit einem Aspirator in Verbindung steht. Man mifst nun genau 2 CC. Harn in ein Porcellanschiffchen von 8 Centimeter Länge und 1,5 Breite, das zu $^{2}/_{3}$ mit Glassplittern gefüllt ist und vorher, in ein verkorktes Glasrohr eingeschlossen, gewogen wurde, schiebt es in die Glasröhre des Trockenapparates, fügt die Chlorcalciumröhre an und leitet mittelst des Aspirators 3 bis $3^{1}/_{2}$ Stunden lang einen langsamen Luftstrom durch den Apparat, während das Wasserbad zum Sieden erhitzt ist. Das Porcellanschiffchen wägt man, nachdem es bei Luftabschlufs erkaltet ist, in der angegebenen Weise. Die verdünnte Schwefelsäure wird mit dem Spülwasser der Glasröhre (in dieser findet sich stets ein Sublimat von kohlens. Ammoniak) vereinigt, mit Natronlauge titrirt, das gefundene Ammoniak auf Harnstoff berechnet und dieser der Gewichtszunahme des Schiffchens zuaddirt. — Neubauer hat eine Reihe von Bestimmungen nach diesem Verfahren ausgeführt und das Ergebnifs derselben mit dem nach Häser's Formel aus dem spec. Gew. des Harns berechneten annähernd übereinstimmend gefunden.

Harn; Bestimmung der festen Bestandtheile.

Girardin (1) hat das Verfahren beschrieben, welches Er bei der Analyse von Guano anwendet.

Dünger.

(1) Aus Archives de l'agriculture du Nord in J. pharm. [3] XLII, 21.

Apparate. Fleury (1) führt die Extraction organischer Substanzen mit flüchtigen Lösungsmitteln auf die Weise aus, dafs die letzteren längere Zeit mit der auszuziehenden Substanz in Berührung bleiben, sodann durch eine Heberröhre in einen Destillirkolben gezogen und destillirt werden, wobei das Digerirgefäfs als Recipient dient. Fleury hat einen hierzu in manchen Fällen geeigneten Apparat (Digestor) beschrieben.

Ein Warmluftofen zum Abdampfen und Trocknen ist von A. Müller (2), ein für chemische Laboratorien passender Dampfapparat von Nicklès (3) und eine zum Erhitzen leicht entzündlicher Substanzen geeignete Modification der Luhme'schen Gaskochlampe als „Sicherheitslampe" von C. M. Warren (4) beschrieben worden. Ein als Trockenapparat zu benutzendes Wasserbad von eigenthümlicher Construction hat R. Jacobi (5) angegeben.

Carey Lea (6) hat Mittheilung gemacht über ein Wassertrommelgebläse, das zugleich als Aspirator dienen kann. — H. Ritter (7) hat eine zum Ueberfüllen von Gasen geeignete, aus Caoutchoucröhren zusammengesetzte Vorrichtung beschrieben; O. Kersten (8) eine ähnliche, in Metall ausgeführte. Fresenius (9) beschrieb einen von Ihm benutzten Apparat, mittelst dessen Mineralwasser aus verschiedenen Tiefen des Brunnenschachtes zum Zweck der Analyse entnommen werden können. — Ueber zweckmäfsige Construction einiger Geräthschaften (Tiegelzangen, Quetschhähne, Trichterstative) nach Ullgren's Angaben

(1) J. pharm. [3] XLI, 282. — (2) J. pr. Chem. LXXXVI, 351; Zeitschr. anal. Chem. I, 463. — (3) J. pharm. [3] XLII, 182. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 275. — (5) Dingl. pol. J. CLXII, 358; Zeitschr. anal. Chem. I, 213. — (6) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 245; Chem. News VII, 37; Dingl. pol. J. CLXVIII, 26; Zeitschr. anal. Chem. II, 64. — (7) Chem. Centr. 1862, 471. — (8) Zeitschr. anal. Chem. I, 286. — (9) Ebendaselbst, 175.

hat W. Stein (1) berichtet und A. Vogel (2) über die Verwendbarkeit des Paraffins zu verschiedenen Zwecken (Bädern, Ueberziehen von Gefäfsen, Etiquetten u. s. w.) Mittheilung gemacht. Reynolds (3) hat Mischungen von Glycerin und Wasser zur Füllung von Trockenbädern empfohlen. Eine Mischung von 1 Vol. Glycerin und 6 Vol. Wasser siedet bei 103°, eine solche von 1 Vol. Glycerin und 1 Vol. Wasser bei 110° und eine solche von 3 Vol. Glycerin und 1 Vol. Wasser bei 121°. Apparate.

(1) Aus polytechn. Centralbl. 1862, 1170 in Zeitschr. anal. Chem. II, 66. — (2) Dingl. pol. J. CLXIII, 139; J. pr. Chem. LXXXV, 398; Chem. Centr. 1862, 140. — (3) Chem. News V, 319; Zeitschr. anal. Chem. I, 218.

Technische Chemie.

Metalle. Platin.

H. Sainte-Claire Deville und H. Débray (1) theilen mit, dafs die von Ihnen früher (2) beschriebenen Verfahrungsarten der Bearbeitung des Platins in der Praxis bereits mit grofsem Erfolge angewendet werden; Matthey in London hat in einem Ofen aus Kalk mittelst Leuchtgas und Sauerstoffgas einen Barren von 100 Kilogrm. Platin geschmolzen. Zum Giefsen des Platins bedient man sich jetzt eines von Heräus in Hanau angegebenen Verfahrens. Es wendet Derselbe nämlich schmiedeeiserne Formen an, in welche ein Platinblech von 1 Millim. Dicke eingelegt ist. Die aus geschmolzenem Platin gefertigten Kessel zur Schwefelsäurefabrikation sind viel dauerhafter als die bisher im Gebrauch gewesenen. — H. Deville und H. Débray, welche schon früher auf die Vortheile aufmerksam gemacht haben, welche in gewissen Fällen die Anwendung der Platin-Iridiumlegirungen gewährt, haben ein Verfahren zur Gewinnung des Iridiums aus den Rückständen der Platinfabrikation nach Wollaston beschrieben. 100 Th. Osmium-Iridium oder solche Rück-

(1) Compt. rend. LIV, 1139; Instit. 1862, 177; J. pr. Chem. LXXXVII, 293; Dingl. pol. J. CLXV, 205; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 507; Chem. News VI, 150. — (2) Jahresber. f. 1859, 230 ff.; Jahresber. f. 1861, 881 ff.

stände, 100 Th. salpeters. Baryt und 200 Th. Aetzbaryt werden pulverisirt und das innige Gemenge in einem rothglühenden thönernen Tiegel erhitzt. Die gefrittete, gepulverte Masse wird in kleinen Mengen in kaltes Wasser gebracht, alsdann mit Salpetersäure versetzt und erhitzt, bis alle Osmiumsäure weggegangen ist. Darauf fügt man der Flüssigkeit etwas Chlorwasserstoffsäure zu, erhitzt, filtrirt durch Schiefsbaumwolle vom ausgeschiedenen salpeters. Baryt ab und scheidet alsdann aus der, die edlen Metalle enthaltenden Flüssigkeit das Iridium nach der von den Verfassern früher (1) beschriebenen Methode.

Silber.

Nach Versuchen von Reich (2) hat die Concentration des Silbers im Blei nach Pattinson's Verfahren bei einem Gehalt von $2^1/_4$ pC. an ersterem Metall ihre Grenze. Krystalle können aus solchem Blei nur schwierig erhalten werden und zeigen mit dem leichter schmelzbaren Antheil gleichen Silbergehalt.

G. V. A. Steinbeck (3) hat die successiven Veränderungen, welchen der Mannsfelder Kupferstein bei der Röstung (zum Entsilbern nach Ziervogel's Verfahren) (4) unterliegt, zum Gegenstand einer gründlichen Untersuchung gemacht, deren Endergebnifs wir hier im Auszuge mit-

(1) Jahresber. f. 1859, 245; f. 1861, 890. — (2) Aus Freiberger Jahrb. 1862 in Dingl. pol. J. CLXIV, 368. — (3) Aus Dessen Inauguraldissertation : Chemisch-analytische Untersuchungen über die Veränderungen, welche der Mannsfelder Kupferstein bei seiner Röstung . . . . erleidet. Halle 1862. — (4) Augustin führte, wie Steinbeck mittheilt, 1840-43 versuchsweise die Röstung des Kupfersteins unter Zusatz von Kochsalz aus, und extrahirte das Röstproduct mit Kochsalzlösung; Ziervogel gab 1844 sein Verfahren : Rein oxydirendes Rösten und Auslaugen des gebildeten Silbervitriols durch Wasser. Die Entsilberung des Mannsfelder Kupfersteins nach Augustin's Methode überschritt nie den Umfang gröfserer Versuche; seit 1849 geschieht sie nur nach der von Ziervogel. Der Silbergehalt des Gaarkupfers, welches aus dem entsilberten Röstproduct erhalten wird, betrug im Jahre 1849 0,0504 pC., im Jahre 1861 nur noch 0,0215 pC.

Silber. theilen. Es zerfällt dieses Rösten in drei Phasen, das Vorrösten, Oxydationsrösten und Todtrösten, von welchen die beiden letzten im Heerde eines Flammenofens, das Vorrösten in einem darüber liegenden, nicht direcct heizbaren Ofen ausgeführt werden. In der ersten Periode wird die Röstpost (ein Gemenge von Schwefelmetallen mit wenig oxydischen Erzen oder Producten) durch die verlorene Wärme des Todtröstungsofens auf höchstens 425° erhitzt. Der gröſsere Theil der Schwefelmetalle wird hierbei zerlegt, die Metalle gehen in Oxyde (Kupfer und Eisen in Oxydul), zum kleineren Theil in schwefels. Salze über; etwa 48 pC. des Gesammtschwefelgehaltes entweichen in der Form von schwefliger Säure, 29 bis 30 pC. desselben nehmen an der Vitriolbildung Theil; das Schwefelsilber bleibt unverändert. Das so vorbereitete Röstgut wird in der Oxydationsperiode unter Zusatz von Braunkohle auf dem Heerde des Flammenofens, der durch ein vorhergegangenes Todtrösten zum Glühen erhitzt ist, zuerst bei Luftabschluſs, dann bei Luftzutritt, aber gleichfalls ohne Feuerung behandelt. Das Maximum der Temperatur beträgt 500° bis 550°. Die gebildeten schwefels. Salze werden zum gröſsten Theil unter Entwickelung von Kohlensäure und schwefliger Säure zerlegt; der Rest der noch unveränderten Schwefelmetalle wird, mit Ausnahme des Schwefelsilbers, oxydirt; Kupfer- und Eisenoxydul gehen in Oxyde über. Das Röstgut enthält jetzt vorwiegend basisch-schwefels. (Kupfer-, Mangan-, Zink-) Salze; ungefähr 60 pC. des Gesammtschwefelgehaltes sind eliminirt. In der Todtröstungsperiode wird die Arbeit durch Flammfeuer zu Ende gebracht; die Temperatur steigt dabei zuletzt auf 750° bis 770°. Von den vorhandenen schwefels. Salzen wird das schwefels. Kupferoxyd unter Entwickelung von schwefliger Säure, Sauerstoff und Schwefelsäure zerlegt; etwa 92 pC. des Schwefelsilbers gehen durch die Einwirkung des Schwefelsäuredampfes in auslaugbares schwefels. Silber über. Am Schlusse des Röstens sind gegen 91 pC.

des Gesammtschwefelgehaltes ausgetrieben; die schwefels. Salze des Mangans und Zinks bleiben theilweise unzersetzt zurück. — In folgender Tabelle ist die Menge der Metalle angegeben, welche als lösliches schwefels. Salz vorhanden ist I am Ende des Vorröstens, II am Ende des Oxydationsröstens, III am Ende des Todtröstens, den in der ursprünglichen Beschickung vorhandenen Gehalt an jedem einzelnen Metall = 100 gesetzt.

	Ag	Cu	Fe	Zn	Mn	Ni	Co
I	—	11,54	2,90	75,65	97,64	28,46	81,89
II	Spur	6,56	0,46	55,92	99,41	23,66	17,68
III	91,74	0,47	—	25,24	84,35	4,77	5,67

Von 100 Th. des ursprünglich vorhandenen Schwefels finden sich :

	in löslichen schwefels. Salzen	in basischen Salzen u. schwefels. Blei	in ungeröstetem Schwefelmetall	im Ganzen: in der Röstmasse	im Ganzen: bereits abgeröstet
I	30,04	16,95	5,18	52,17	47,83
II	19,68	19,47	1,57	40,67	59,33
III	6,51	1,89	0,15	8,56	91,44

Zinn. Wie R. Pearce(1) mittheilt, glüht R. Oxland Zinnerze zur Zersetzung beigemengten Wolframs, der wegen seines hohen specifischen Gewichtes nicht abgeschlämmt werden kann, nach dem Pochen und Rösten mit 10 pC. kohlens. Natron; die geschmolzene Masse wird dann ausgelaugt und geschlämmt. Ein Gehalt an metallischem Kupfer wird dem aufbereiteten Erz durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure bei Luftzutritt entzogen, Eisenoxyd durch Ablöschen des gerösteten noch heifsen Erzes in Salzsäure.

In verschiedenen Proben englischen Stanniols fand J. H. Baldock (2) 34,4 bis 88,7 pC. Blei.

Antimon. Röfsner (3) hat die in Oberungarn übliche Methode

(1) Aus Mechanic's Magazine 1861, 339 in Dingl. pol. J. CLXIII, 191; Chem. Centr. 1862, 302. — (2) Chem. News V, 59; Rép. chim. appliquée IV, 98, 223; Dingl. pol. J. CLXIV, 394; Chem. Centr. 1862, 320. — (3) Aus Verhand. des österr. Ingenieur-Vereins in Dingl. pol. J. CLXVI, 449; Chem. Centr. 1863, 47.

zur Darstellung von Antimon aus Grauspiefsglanzerz beschrieben.

Wismuth. Zur Gewinnung des Wismuths aus bleifreien Erzen werden dieselben jetzt in Joachimsthal, nach einem Verfahren von R. Vogel (1), gepocht mit 58 pC. Drehspähnen von Schmiedeeisen und je nach Gehalt und Beschaffenheit mit 15 bis 50 pC. Soda, 5 pC. Kalk und 5 pC. Flufsspath gemischt in hessischen oder Graphittiegeln eingeschmolzen. Arsen und Schwefel scheiden sich in Verbindung mit Kobalt, Nickel und wenig Eisen als Speise ab; das Wismuth wird sehr vollständig gewonnen. — Ein ganz ähnliches Verfahren (Einschmelzen mit Kalkstein und Aetzkalk im Verhältnifs zum Kieselsäuregehalt, unter Zusatz von Eisen in Stücken) hat auch Patera (2) zum Ausschmelzen von Wismuthsaigerrückständen angewandt.

Aus den in Zeugdruckereien benutzten leichtschmelzbaren (Zinn-Blei-Wismuth) Legirungen gewinnt V. de Luynes (3) das Wismuth durch wiederholtes Erhitzen des gekörnten Metalls mit Salzsäure (nicht bis zu 90°), Lösen des Rückstandes im Königswasser, Fällen dieser verdampften, noch blei- und zinnhaltigen Lösung durch Wasser und Reduction des ausgewaschenen basischen Chlorwismuths entweder durch Schmelzen mit Kohle und Kalk, oder, nachdem es in Salzsäure suspendirt wurde, durch metallisches Zink, in welchem Falle das pyrophorische Wismuthpulver mit schwarzem Flufs einzuschmelzen ist. — A. Bulard (4) hat auf den Wismuthgehalt alter Buchdruckerlettern aufmerksam gemacht und ein Verfahren zur Gewinnung desselben beschrieben.

(1) Dingl. pol. J. CLXVII, 187; Chem. Centr. 1863, 423. — (2) Aus Oesterr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen 1862, Nr. 12 durch polytechn. Centralbl. 1862, 766 in Chem. Centr. 1863, 350. — (3) Aus Bull. de la soc. d'encourag. 1862, 649 in Dingl. pol. J. CLXVII, 289; Chem. Centr. 1863, 604. — (4) Rép. chim. appliquée IV, 427.

Nach W. Baker (1) concentrirt sich bei der Behandlung des Bleies nach Pattinson's Verfahren in dem flüssig bleibenden Antheil aufser dem Silber- auch der Kupfergehalt, wenn derselbe 0,02 pC. (7 Unzen auf die Tonne) nicht übersteigt. Die Krystalle sind dann sehr rein. Bei bedeutend höherem Kupfergehalt (0,077 pC.) findet diese Scheidung nicht mehr statt. Blei.

Ueber die Gröfse des Verlustes an Blei, welcher durch Verflüchtigung beim Einschmelzen der Erze entsteht und 6 bis 7 pC. des ganzen Gehaltes beträgt, sowie über eine zur Condensation dieses Bleirauchs geeignete Vorrichtung von Fallize ist Mittheilung gemacht worden (2).

A. Matthiessen und W. J. Russel (3) kamen durch Versuche über die Ursache der blasigen Structur des Kupfers, wie früher Dick (4), zu dem Schlufs, dafs dieselbe von Kohlenoxydgas oder schwefliger Säure herrührt, welche sowohl das Spratzen (den Kupferregen) veranlassen, als auch beim Erstarren in kleinen Bläschen eingeschlossen bleiben. Unter einer Schicht von Holzkohle geschmolzenes und entweder bei Luftabschlufs erstarrtes oder in einer Atmosphäre von Leuchtgas gegossenes Kupfer wird dicht (gef. spec. Gew. 8,919 bis 8,952), bei Luftzutritt gegossen wird es blasig mit dem spec. Gew. 6,193. Ebenso wird es blasig, wenn es bei Luftzutritt geschmolzen und dann mit Holzkohle überdeckt oder in eine Atmosphäre von Leuchtgas gebracht wird (spec. Gew. 6,438 bis 6,926), während es, bei Luftzutritt geschmolzen und in lufthaltende Formen ausgegossen, dicht bleibt (spec. Gew. 8,618 bis 8,665). Da ein Strom von Kohlenoxydgas, in das unter Kupfer.

(1) Phil. Mag. [4] XXIII, 584; Chem. News VI, 188; Rép. chim. appliquée IV, 383; Dingl. pol. J. CLXVI, 281; Chem. Centr. 1862, 669; vgl. auch Jahresber. f. 1856, 787. — (2) Aus Revue universelle durch Berg- und Hüttenmännische Zeitung in Dingl. pol. J. CLXVII, 152. — (3) Phil. Mag. [4] XXIII, 81; Pogg. Ann. CXV, 637; Dingl. pol. J. CLXIV, 438. — (4) Jahresber. f. 1856, 778.

Kupfer. Kohle geschmolzene Metall eingeleitet, davon nicht absorbirt wird und das so behandelte, bei Luftabschlufs erstarrte Kupfer ganz dicht erscheint (spec. Gew. 8,943), so läfst sich eine Verwandtschaft des Kohlenoxydes zum geschmolzenen Metall nicht annehmen. — Zusatz von Schwefel zum geschmolzenen oxydulhaltigen Kupfer bewirkt die genannten Erscheinungen in noch höherem Grade (spec. Gew. des blasigen Metalls 6,6 bis 5,1); Jod und Phosphor rufen dagegen die blasige Structur nicht hervor.

C. Weltz (1) hat ein von Ihm zu Foldal in Norwegen eingeführtes Verfahren zur Gewinnung des Kupfers aus kupferarmen Schwefelkiesen beschrieben. Die zerkleinerten Kiese werden hiernach in einem geschlossenen mit Rauchkammern in Verbindung stehenden Raum durch das Feuer eines Generators, der mit wasserstoffreichem Brennmaterial beschickt wird und in welchem die Verbrennung von Oben nach Unten fortschreitet, erhitzt. Ein Theil des Schwefels wird hierbei verflüchtigt; aufserdem bildet sich, wie Weltz annimmt, durch den Gehalt der Feuerungsgase an Wasserstoff und Grubengas, Schwefelwasserstoff in reichlicher Menge. Die flüchtigen Producte treten in die Rauchkammer, von deren siebförmig durchlöcherter Decke der wässerige Auszug des in einer früheren Operation bereits theilweise entschwefelten und dann durch gelindes Rösten in schwefels. Salze verwandelten Kieses heruntertropft. Der Kupfergehalt dieser Lösung wird durch den Schwefelwasserstoff der Kammerluft als Schwefelkupfer gefällt und mischt sich dem Schwefel und der abgeschiedenen Kohle bei. Der gesammelte Niederschlag wird gewaschen, geprefst, getrocknet, zur Gewinnung des freien Schwefels destillirt und dann nach einer, der Metallurgie des Bleies entlehnten Reactionsmethode (Todt-

(1) Aus der Berg- und Hüttenmännischen Zeitung 1862, Nr. 15 in Dingl. pol. J. CLXIV, 289.

Kupfer.

rösten eines Theils zur Bildung von Kupferoxyd und Zusammenschmelzen desselben mit dem rückständigen Halbschwefelkupfer : $Cu_2S + 2CuO = 4Cu + SO_2$) auf Kupfer verarbeitet. Bezüglich der Einzelheiten und der Apparate verweisen wir auf die durch Abbildungen erläuterte Abhandlung.

G. Bischof d. j. (1) hat ein Verfahren zur Extraction des Kupfers aus armen, kohlens. Kalk oder Dolomit führenden Erzen beschrieben, das im Wesentlichen darin besteht, die Erze (in einem Kalkofen) gelinde zu glühen, durch Waschen Kalk und Bittererde theilweise zu entfernen (2) und dann mit Eisenkies (5 Th. auf 1 Th. Kupfer) zur Bildung von Kupferstein zusammenzuschmelzen. Letzterer wird fein gepulvert und im Muffelofen bei schwacher Glühhitze längere Zeit geröstet. Das Röstproduct zerfällt dann durch Auslaugen in eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd und einen Rückstand, dem das Kupferoxyd durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure entzogen wird. Aus der schwefels. Lösung wird das Kupfer durch Eisen gefällt, mit kupferhaltigen Flüssigkeiten abgewaschen, durch Rösten von Arsen und Antimon befreit und eingeschmolzen. Enthält das Erz nur wenig Antimon und Arsen, so geht ein etwaiger Silbergehalt als schwefels. Salz mit dem Kupfersalz in Lösung; bei Erzen, die viel Antimon oder Arsen enthalten bleibt es zum Theil im Rückstand, der in diesem Falle nochmals, zuerst mit Kohle, dann mit Eisenkies oder Kupferstein geröstet und mit den Waschwassern der ersten Operation ausgelaugt wird. Das Verfahren wurde 1861 in England patentirt.

(1) Aus Lond.. Journ. of arts 1862, Mai, 277 in Dingl. pol. J. CLXV, 31. — (2) Glühen im Flammen- oder Schachtofen und darauf folgendes Schlämmen ist von W. und E. Porth für Kupfererze mit erheblichem Gehalt an kohlens. Kalk und Magnesia empfohlen worden, um dieselben zur Extraction mit Säuren geeignet zu machen; Dingl. pol. J. CLXIV, 315.

Kupfer. A. Aas (1) röstet die kupferarmen Schwefelkiese, laugt die von den Kernen getrennte oxydirte Kruste aus und reducirt den Auslaugerückstand, mit Kohle gemengt, durch Generatorgase. Das hierbei erhaltene schwammförmige Eisen dient zur Fällung der Kupferlösung. Das Verfahren wurde in Norwegen patentirt.

E. Haeffely (2) wurde in England ein Verfahren patentirt, wonach der Rückstand von der Verbrennung kupferhaltiger Kiese an der Luft nochmals geröstet und dann mit einer freie Säure enthaltenden Lösung von Manganchlorür, wie sie bei der Chlorbereitung zurückbleibt, methodisch ausgelaugt wird. Zur Abscheidung des Kupfers aus diesem Auszug (der freie Säure enthalten mufs) dient das basische Schwefelcalcium der Sodafabrikation. Die weitere Verarbeitung des gefällten Schwefelkupfers geschieht dann nach bekannten Methoden.

Ueber einen Vorschlag von D. G. Fitzgerald, das Kupfer aus seinen Lösungen durch Eisenplatten unter Anwendung eines galvanischen Stroms zu fällen (eine Eisenplatte in Eisenvitriollösung bildet das positive, eine andere in der Kupferlösung das negative Element, beide sind in den Trögen durch Gypsplatten geschieden) liegt eine kurze Mittheilung vor (3).

Zink. A. Müller (4) hat die Beobachtung gemacht, dafs Zinkoxyd wie durch Wasserstoff (5), so auch durch Kohlenoxydgas in hoher Temperatur zu Metall reducirt wird, das seinerseits beim Contact mit Wasserdampf oder mit Kohlensäure wieder in Oxyd übergeht. Müller gründet auf dieses Verhalten ein neues metallurgisches Verfahren zur Gewinnung des Zinks, welches wesentlich

(1) Aus Berg- und Hüttenmännischer Zeitung Nr. 8 in Dingl. pol. J. CLXIII, 460. — (2) Aus Lond. Journ., May, 1862, 278 durch polytechn. Centralbl. 1862, 1026 in Rép. chim. appliquée IV, 384. — (3) Aus Mechanic's Magazine 1861, 289 in Dingl. pol. J. CLXIV, 185. — (4) Rép. chim. appliquée IV, 381. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1855, 388.

darin besteht, die Zinkerze (sowohl kohlens. als kiesels. Zinkoxyd soll sich zu dieser Behandlung eignen) mit Kohle in einem Hochofen, bei Anwesenheit von Flufsmitteln und mit Hülfe eines Gebläses von hohem Druck zu reduciren und die gebildeten Gase und Dämpfe zur Zersetzung der Kohlensäure durch eine mehrere Meter hohe Schicht von weifsglühender Kohle zu treiben, wonach sich das Zink in einem seitlich angebrachten Condensator ansammelt. Das Gemenge von Zinkerz mit dem Flufsmittel einerseits und die Kohle andererseits werden vor dem Einbringen in den Gebläseofen zum Weifsglühen erhitzt.

Minary und Résal (1) sind, wie Sie vorläufig mittheilen, zu der Ansicht gekommen, dafs Spiegeleisen sowohl als weifses körniges Roheisen Gemenge von Kohleneisen mit einem Eisenoxyd (*fer oxydé*) sind, graues Roheisen dagegen nur aus Kohleneisen besteht. Spiegeleisen enthält nach Denselben Kohlenstoff und Sauerstoff ungefähr im Verhältnifs ihrer Aequivalente, im körnigen (löcherigen) weifsen Roheisen überwiegt dagegen der Sauerstoff; es habe defshalb das graue Roheisen zur Verwandlung in Stabeisen Sauerstoff nöthig, was bei den beiden anderen Roheisensorten nicht der Fall sei; körniges weifses Roheisen halte aber beim Puddeln den Ueberschufs an Sauerstoff zurück und gebe brüchiges Stabeisen. Minary und Résal haben nämlich schon längst gefunden, dafs gewisse Stabeisensorten, namentlich das nach Bessemer's Verfahren erhaltene, sauerstoffhaltig sind und dafs mit einem gewissen Sauerstoffgehalt leichtere Schmelzbarkeit und Rothbrüchigkeit verbunden sind. Eisen.

L. Cailletet (2) hat diese Angaben geprüft und, wie vorauszusehen war, aus körnigem, löcherigem, weifsem

(1) Compt. rend. LIV, 212; Dingl. pol. J. CLXIII, 352. — (2) Compt. rend. LIV, 368; Dingl. pol. J. CLXIV, 111.

Eisen. Roheisen beim Glühen im Wasserstoffstrom keine merkliche Menge von Wasser erhalten. Auch zeigte dieses Eisen bei 5stündigem Schmelzen unter einer Decke von eisenfreier Schlacke weder eine Entwickelung von Kohlenoxyd, noch eine Verminderung des Gewichts oder eine Veränderung seiner Eigenschaften, während auf Zusatz von Hammerschlag sogleich eine lebhafte Entwickelung von Kohlenoxyd begann und schliefslich ein Schwamm von Schmiedeeisen zurückblieb. — 180 Kilogrm. Roheisen gaben Cailletet beim Puddeln ohne Zusatz von Wasser und Schlacken nur 154 Kilogrm. Stabeisen, während beim Schlackenfrischen durchschnittlich 166 Kilogrm. erhalten werden. Cailletet folgert hieraus, dafs das Frischen des Roheisens nicht durch einen Gehalt desselben an chemisch gebundenem Sauerstoff erklärt werden kann und dafs die Entkohlung stets unter dem Einflufs einer eisenoxydreichen Schlacke stattfindet.

R. Richter (1) fand in Spiegeleisen von Jauerburg in Krain I, und in Spiegeleisen von Theresienthal in Böhmen II für 100 Th. :

	S	Si	Mn	C
I	0,073	1,902	7,578	—
II	—	2,782	22,183	2,311

Das manganreiche Spiegeleisen II folgte dem Magnete nicht und fällte aus Kupferchloridlösung nicht metallisches Kupfer, sondern Kupferchlorür. — Im Anschlufs an diese Mittheilung bespricht Richter noch die Ursachen, welche den so sehr wechselnden Mangangehalt des aus manganhaltigen Erzen erblasenen Eisens veranlassen können.

F. A. Abel (2) hat Analysen brittischer Eisenerze und des daraus erhaltenen Roheisens, sowie der dabei verwandten Brennmaterialien und der Flufsmittel mitgetheilt und aus den erhaltenen Resultaten einige allgemeinere

(1) Aus polytechn. Centralbl. 1862, 1232 in Chem. Centr. 1863, 399. — (2) Chem. News VI, 123, 133; Dingl. pol. J. CLXVII, 291.

Eisen.

Folgerungen gezogen, von welchen wir hervorheben, dafs auf das Verhältnifs des Siliciumgehaltes im Roheisen der Kieselsäuregehalt der Erze weniger Einflufs hat, als das angewandte Schmelzverfahren, und dafs auch auf den Phosphorgehalt, obschon derselbe wesentlich von dem des Erzes abhängt, die Reductionstemperatur insofern von Einflufs ist, als er sich bei Anwendung von kalter Gebläseluft verringert.

Mrázeck (1) fand in einem ungarischen, unvollkommen schweifsbaren und kaltbrüchigen Schmiedeeisen 0,63 pC. SiO_3 (aus der Schlacke); 0,055 C; 0,29 P; 0,375 As; 0,017 Co; 0,021 Ni und Spuren von Schwefel und Kupfer. Beim Lösen dieses Eisens in Salzsäure blieb Arsenikeisen, -kobalt und -nickel zurück. In den leicht schmelzbaren Arsen- und Phosphormetallen, welche das Zusammenschweifsen des glühenden Metalls hindern und als sprödes Loth zwischen den Theilchen des kalten Metalls liegen, sieht Mrázeck die eigentliche Ursache der Kaltbrüchigkeit.

F. Lang nnd C. A. Frei (2) wurde in Oesterreich ein Verfahren privilegirt, den Eisengehalt der Frischschlacken in der Weise zu gewinnen, dafs dieselben genügend verkleinert mit etwa $^1/_5$ ihres Gewichtes an pulveriger Kohle einem Brei von gelöschtem Kalk innig eingemengt und die getrocknete, in Stücke zerschlagene Masse im Schacht- oder Hochofen verschmolzen wird. Nach demselben Verfahren sollen auch sandige sowie schwer reducirbare Erze zu Gut gemacht werden können. — R. v. Reichenbach (3) hat die Priorität dieses Verfahrens für Sich, J. Köller (4) dieselbe für P. Berthier (5) in Anspruch genommen.

(1) Aus Zeitschr. des österr. Ingenieur-Vereins in Dingl. pol. J. CLXVI, 448; Chem. Centr. 1868, 47. — (2) Dingl. pol. J. CLXIII, 116; Chem. Centr. 1862, 158. — (3) Dingl. pol. J. CLXIII; 396, 460. — (4) Aus Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1862, Nr. 7 in Dingl. pol. J. CLXIII, 461. — (5) Dessen Handb. der metallurgisch-analytischen Chemie, deutsche Uebersetzung von C. Kersten II, 279.

Analysen von Hochofenschlacken hat E. Riley (1) mitgetheilt.

Stahl.

Sobrero (2) hat Betrachtungen über die Constitution des Roheisens, Schmiedeeisens und des Stahls mitgetheilt, von deren Schlufsfolgerungen wir nur anführen können, dafs weifses Roheisen durch einen Gehalt an Oxyden des Mangan, Titans oder Wolframs, oder auch an phosphorsauren alkalischen Erden characterisirt ist, welche in dem geschmolzenen Metall gelöst sind und, indem sie während der langsamen Abkühlung mit dem Kohlenstoff in ein labiles Gleichgewicht treten, eine moleculare Bewegung der flüssigen Masse veranlassen, durch welche die Ausscheidung von Kohlenstoff verhindert wird. Ganz dieselbe Wirkung zeigt Thonerde (im Wootzstahl) oder flüchtige Substanzen wie Zink und Arsen, nicht aber Schwefel und Phosphor. — Bezüglich des Stahls betrachtet Sobrero als das wesentlichste Agens bei der Cementation das Grubengas, welches aus der Einwirkung des Wassergehaltes der Kohle und der atmosphärischen Luft auf die Kohle stamme; der Wasserstoff desselben reducire das Manganoxydul, während der Kohlenstoff sich mit dem Eisen verbinde. Hiernach setze das Cementirverfahren, sowie die Stahlerzeugung mittelst ölbildendem Gas, manganoxydulhaltiges Eisen voraus, und der Cementstahl selbst enthalte metallisches Mangan, wefshalb er beim wiederholten Erhitzen leicht in hartes und zuletzt in weiches Eisen übergehe. Der natürliche wie der Gufsstahl enthalten dagegen das Mangan noch als Oxydul und und scheiden defshalb auch bei wiederholtem Erhitzen keinen Kohlenstoff ab. — Der experimentelle Nachweis, dafs jeder gute Stahl Mangan, und der natürliche wie der Gufsstahl Manganoxydul enthalten, ist jedoch nicht geliefert.

Fremy (3) findet für seine Ansichten über Bildung und Natur des Stahls (4) eine Bestätigung in der Dar-

(1) Chem. Soc. J. XV, 213. — (2) Rép. chim. appliquée IV, 377; Chem. News VII, 50. — (3) Compt. rend. LIV, 697; Dingl. pol. J. CLIV, 287. — (4) Jahresber. f. 1860, 689; f. 1861, 288 ff.

stellungsweise des indischen Wootzstahls, insofern die Pflanzentheile (von *Cassia auriculata, Asclepias gigantea, Convolvulus laurifolia),* mit welchen das Eisen erhitzt wird, demselben Stickstoff und Phosphor liefern. Stahl.

Fremy (1) theilt ferner, ohne in die Einzelheiten der Behandlungsweise einzugehen, mit, dafs es Ihm gelungen ist, aus schlechten Sorten von französischem Coaks-Roheisen durch ein geeignetes Reinigungsverfahren und kräftige stahlbildende Agentien Gufsstahl von vorzüglicher Beschaffenheit zu erzeugen, nicht nur in kleinem Mafsstabe, sondern auch (unterstützt von W. Jackson auf dem Stahlwerke zu St. Seurin) in Quantitäten von vielen Tausend Kilogrammen. — Auch hat Derselbe die Schmelzung des Schmiedeeisens ausgeführt und Stäbe gegossen, welche die geschmiedeten an Homogeneïtät und Zähigkeit weit übertreffen sollen.

Galy-Cazalat (2) hat in Folge dieser Mittheilung Fremy's angegeben, dafs geschmolzenes Roheisen durch eingeleiteten überhitzten Wasserdampf in reinen Gufsstahl verwandelt werde. Indem das Wasser hierbei zerfalle, trete der Sauerstoff desselben an Kohlenstoff und Silicium, während der Wasserstoff sich mit dem Schwefel, Arsen und Phosphor verbinde (bei 1400?). Galy-Cazalat nimmt, da dieses Verfahren Ihm schon längst patentirt worden sei, die Priorität der Verwandlung des Roheisens in Stahl und Schmiedeeisen, Nassmyth und Bessemer gegenüber, für Sich in Anspruch und behält Sich ausführlichere Angaben vor.

Nach Versuchen, die A. Sudre (3) im Auftrag und auf Kosten des französischen Kaisers ausgeführt hat, kann Stahl von jeder Beschaffenheit und jeden Ursprungs im Flammenofen bei Steinkohlenfeuerung geschmolzen werden,

(1) Compt. rend. LV, 297; Instit. 1862, 269; Dingl. pol. J. CLXVI, 131. — (2) Compt. rend. LV, 358; Instit. 1862, 279. — (3) Compt. rend. LV, 840; Instit. 1862, 397; Dingl. pol. J. CLXVII, 346.

Stahl. wenn man ihn durch eine Schicht von Schlacken, die weder auf seine Bestandtheile wirken, noch die Heerdsohle angreifen, vor Luftzutritt schützt. Mengen von 2000 bis 3000 Kilogrm. sollen sich in einer Operation leicht zum Fluſs bringen lassen und der Stahl in keiner Weise verändert werden.

W. C. Newton (1) wurde in England ein Verfahren zu continuirlichen Darstellung von Cementstahl nach Caron's Methode (2) patentirt. — Ueber die Darstellung des Stahls nach Bessemer's Verfahren, wie es in Sheffield gegenwärtig zur Anwendung kommt, ist Mittheilung gemacht worden (3).

T. C. Vickers (4) hat die Zerreiſsungs- und Bruchfestigkeit des Stahls bei verschiedenem Kohlenstoffgehalt untersucht und gefunden, daſs der Widerstand gegen das Zerreiſsen mit dem Kohlenstoffgehalte (bis 1,25 pC.) steigt, plötzlichen und starken Stöſsen dagegen der Stahl am besten widersteht, der nur die zur Schmelzbarkeit erforderliche Menge von Kohlenstoff enthält. Für die meisten Anwendungen im Maschinenbau verdient nach Vickers Stahl mit $^5/_8$ bis $^3/_4$ pC. Kohlenstoff wegen seiner Zähigkeit den Vorzug. Kein anderes Material kommt übrigens dem Guſsstahl in Bezug auf Festigkeit nahe.

Titanstahl. R. Mushet (5) hat über die Darstellung von Titanstahl, sowie von Eisen-Titanlegirungen Mittheilung gemacht.

Legirungen. C. Tissier (6) hat Bemerkungen über Darstellung von Legirungen im Allgemeinen und Kupferlegirungen

(1) Aus Repertory of Patent Inventions 1862, 54 in Dingl. pol. J. CLXIII, 447. — (2) Jahresber. f. 1861, 290. — (3) Aus Lond. Journ. of arts 1862, 109 in Rép. chim. appliquée IV, 94. — (4) Aus Lond. Journ. of arts 1861, 161 durch polytechn. Centralbl. 1862, 585 in Dingl. pol. J. CLXIV, 434. — (5) Aus Le Technologiste, Novemb., 1861, 66 durch polytechn. Centralbl. 1862, 409 in Dingl. pol. J. CLXIV, 74. — (6) Aus Le Technologiste, Avr. 1862, 348 durch polytechn. Centralbl. 1862, 1337 in Dingl. pol. J. CLXVI, 427; Rép. chim. appliquée IV, 128; Chem. Centr. 1863, 53.

insbesondere mitgetheilt und den Einfluſs des Aluminiums auf die Eigenschaften der Legirungen besprochen. Er fand eine solche von 99 Th. Kupfer und 1 Th. Aluminium härter und zäher als reines Kupfer und dabei dehnbar. Als Bronce empfiehlt Er eine Legirung von 96 Th. Kupfer, 4 Th. Zinn und 1 Th. Aluminium, welche die Zähigkeit der gewöhnlichen Kanonenbronce, aber eine gröſsere Härte hat und hämmerbar ist wie Messing. Ein auch nur 1 pC. betragender Aluminiumgehalt des Kupfers oder seiner Legirungen hindert die Oxydation während des Gusses. Legirungen.

A. Strange (1) hat Versuche über die physikalischen Eigenschaften der Aluminiumbronce (2) mitgetheilt und die Vorzüge dieser Legirung für astronomische und mathematische Instrumente besprochen.

F. A. Abel (3) hat die Legirung verschiedener alten ostindischen, chinesischen und italienischen Geschütze analysirt.

E. Lenssen (4) fand in einer leichtflüssigen Metalllegirung, die zu Druckformen in Zeugdruckereien dient, Bi 10,15; Sn 57,23; Pb 31,15; Summe 98,53. — Eine messinggelbe, harte und elastische Legirung (der Compositionsrackeln), die beim Umschmelzen zinnweiſs und spröde wird, ergab Sn 4,93; Zn 9,78; Cu 85,79; Summe 100,5. Die gelbe Farbe und die Hämmerbarkeit scheinen durch Ablöschen bewirkt zu sein.

Ueber Zusammensetzung und Darstellung der Legirungen von Ruolz und Fontenay (5) hat C. D. Abel (6)

(1) Phil. Mag. [4] XXIV, 508; Sill. Am. J. [2] XXXV, 286. — (2) Aus 90 Th. Kupfer und 10 Th. Aluminium; die Darstellung gelingt nur mit reinstem eisenfreiem Kupfer; auch verliert die Legirung ihre anfängliche Sprödigkeit nur durch wiederholtes Umschmelzen, wohl unter Verminderung des Aluminiumgehaltes. — (3) Phil. Mag. [4] XXIII, 181. — (4) J. pr. Chem. LXXXV, 98; Dingl. pol. J. CLXIII, 463; Chem. Centr. 1862, 835. — (5) Jahresber. f. 1861, 894. — (6) Aus Repertory of Patent-Inventions, Juni 1862, 460 in Dingl. pol. J. CLXV, 129. Das käufliche Nickel kann nach Abel zur Darstellung dieser

Legirungen. Mittheilung gemacht. Es enthalten 6 Varietäten, von welchen 1, 4 und 5 für gewalzte oder gezogene Arbeiten, 3 für gegossene Gegenstände, 2 und 6 für solche Silberwaaren dienen, welche durch Einsetzen von Edelsteinen verziert werden :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ag	33	40	20	33,3	34,0	40,0
Cu	37-42	30-40	45-55	41,8	42,0	44,6
Zn	—	—	—	16,3	16,0	10,8
Ni	25-30	20-30	25-35	8,6	8,0	4,6.

In den Legirungen mit hohem Silbergehalt soll überdiefs ein Theil des Nickels durch Mangan ersetzt sein. — Zur Darstellung werden die Metalle, mit Ausnahme des Silbers, unter Zusatz von gelbem oder besser rothem Blutlaugensalz („letzteres Flufsmittel ertheilt nämlich den Legirungen besondere Eigenschaften") und Holzkohle zusammengeschmolzen; für die Legirungen von hohem Silbergehalt schreibt Abel einen Zusatz von kohlens. Manganoxydul oder einem geglühten Gemenge von Manganoxyd und Kohle vor; das geschmolzene Metall soll 10 bis 20 pC. Mangan enthalten. Diese provisorischen Legirungen werden unter einem aus gelbem oder rothem Blutlaugensalz und Borax bestehenden Flufs und unter Zusatz von Kohle mit der erforderlichen Menge von Silber und einer solchen Menge von Phosphorkupfer (1) eingeschmolzen, dafs der Phosphorgehalt der Metallmasse $1/2$ bis 2 pC. beträgt. Schliefslich ist die durch den Gehalt an Phosphormetall sehr homogene, leichtflüssige und weifse aber spröde Legirung zur möglichsten Abscheidung des Phorphors mehrere Stunden im Kohlentiegel zu glühen. — Das Verfahren wnrde Abel im Jahre 1861 in England patentirt.

Legirungen meist genügend rein erhalten werden durch Umschmelzen mit $1/20$ gelbem oder $1/40$ bis $1/80$ rothem Blutlaugensalz; andernfalls ist es auf nassem Wege zu reinigen. — (1) Zu erhalten durch Glühen von 8 Th. zerkleinertem Kupfer mit 1 Th. einer Mischung von 40 Th. Holzkohle und 27 Th. saurem phosphors. Kalk; der Phosphorgehalt des Productes ist analytisch zu bestimmen.

Th. Schlösing (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs eine Mischung von Salzsäure und Salpetersäure von bestimmter Concentration beim Erhitzen mit Mangansuperoxyd nur Chlor entwickelt und salpeters. Manganoxydul im Rückstand läfst. Da letzteres durch Erhitzen zwischen 150° und 195° wieder in Untersalpetersäure und Mangansuperoxyd zerfällt und die Untersalpetersäure beim Contacte mit Wasser unter Luftzutritt in Salpetersäure übergeht, so glaubt Schlösing, dafs dieses Verhalten eine rationelle Grundlage für die Darstellung des Chlors biete. Bei Versuchen in kleinem Mafsstabe (die angewandte Salpetersäure enthielt in 1 CC. 0,505 Grm. NO_5, die Salzsäure in 1 CC. 0,397 Grm. HCl; die Mischung von 4 Aequivalenten Salpetersäure und 3 Aequivalenten Salzsäure wurde mit $^1/_7$ ihres Volums Wasser versetzt) wurden 90 bis 96 pC. des Chlors der Salzsäure erhalten und 91 pC. der Salpetersäure wiedergewonnen; das aus dem salpeters. Manganoxydul dargestellte Oxyd entsprach in seiner Zusammensetzung einem Gehalt von 93,3 pC. Superoxyd.

Metalloïde; Säuren; Alkalien; Salze. Chlor.

Nach C. Binks und J. Macqueen (2) kann Chlor durch Glühen von 2 Aeq. Chlormagnesium und 1 Aeq. Mangansuperoxyd erhalten werden, wobei 2 Aeq. Magnesia und 1 Aeq. Manganchlorür zurückbleiben. — Zur Regenerirung von Mangansuperoxyd aus Chlorrückständen leiten Dieselben einen auf 100° bis 300° erhitzten Luftstrom durch die vorläufig erhitzte Mischung der Manganchlorürlösung mit der erforderlichen (schwach überschüssigen) Menge von Kalkmilch, waschen den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure und verdichten ihn durch Compression.

(1) Compt. rend. LV, 284; Instit. 1862, 261; Rép. chim. pure IV, 378; Rép. chim. appliquée IV, 339; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 571; Chem. Centr. 1863, 7; Dingl. pol. J. CLXVI, 197. — (2) Aus Le Technologiste 1862, 627 durch polytechn. Centralbl. 1862, 1659 in Chem. Centr. 1863, 254.

Das bei der angeführten Chlorbereitung bleibende Gemenge von Magnesia und Manganchlorür soll in gleicher Weise behandelt und mit 1 Aeq. Salzsäure verdampft wieder die ursprüngliche Mischung liefern. — Auch die niedrigeren Oxyde des Mangans, sowie das künstliche kohlens. Salz gehen auf diese Weise, bei einer Temperatur der durchstreichenden Luft von 268° bis 300°, sicherer als durch Erhitzen bei Luftzutritt in Superoxyd über.

Ueber die fabrikmäſsige Darstellung des Chlorkalks hat C. Schrader (1) Mittheilung gemacht.

Salpetersäure. F. Kuhlmann d. j. (2) hat auf die leichte Zersetzbarkeit der meisten salpeters. Salze in höherer Temperatur ein Verfahren zur Darstellung der Salpetersäure gegründet. Er fand, daſs beim Erhitzen von Manganchlorür (aus den Rückständen der Chlorbereitung) mit salpeters. Natron in Retorten von Steinzeug die Reaction schon bei 230° beginnt und durch Einleiten des entwickelten Gasgemenges in Wasser enthaltende Condensationsgefäſse auf 100 Th. salpeters. Natron durchschnittlich 125 Th. Salpetersäure von 35° Baumé erhalten werden. In der Retorte bleibt neben Chlornatrium ein Gemenge von Mangansuperoxyd und -Sesquioxyd, einem Braunstein von 65 pC. entsprechend. — Kuhlmann überzeugte sich noch durch den Versuch von der Thatsache, daſs auch andere Chlormetalle wie Chlormagnesium, -calcium, -zink, sowie schwefels. Salze (Gyps, schwefels. Blei), ferner Oxyde wie Bleioxyd, Thonerde, Kieselsäure das salpeters. Natron in der Wärme zerlegen. Schwacher Braunstein (42 pC. Superoxyd entsprechend) erleichtert die Zersetzung des salpeters. Natrons sehr (3) und liefert auf 100 Th. salpeters. Salz 70 bis 90 Th.

(1) Aus Zeitschr. des deutschen Ingenieur-Vereins 1862, 581 in Dingl. pol. J. CLXVIII, 269; Chem. Centr. 1863, 147. — (2) Compt. rend. LV, 246; Instit. 1862, 258; Rép. chim. appliquée IV, 337; Rép. chim. pure IV, 379; J. pr. Chem. LXXXVIII, 505; Chem. Centr. 1863, 365; Dingl. pol. J. CLXVI, 195. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 261.

Salpetersäure; reines Mangansuperoxyd fand Kuhlmann viel weniger wirksam.

Ueber einen von Plisson und Devers erdachten, verbesserten Apparat zur Condensation der rohen Salpetersäure, sowie über ein von Chevé angewandtes Verfahren zur Scheidung des gefärbten und des farblosen Destillates bei derselben Operation (mittelst eines doppelt durchbohrten Hahns von Steingut, der einerseits mit der Retorte, andererseits mit zwei verschiedenen Condensatoren in Verbindung steht) haben Barreswil und Girard (1) berichtet.

Ammoniak.

J. A. Manning (2) wurde in England eine Vorrichtung zur Condensirung des in Feuerungsgasen enthaltenen Ammoniaks patentirt. — Barreswil und Girard (3) haben einen von Figuera zur Destillation von gefaultem Urin angewandten Apparat, sowie einen ähnlichen von Mallet zur Destillation der Condensationswässer der Gasfabriken beschrieben.

Kelp.

Ed. C. C. Stanford (4) hat werthvolle Mittheilungen über die Gewinnung des Kelps an den Küsten Grofsbritanniens und Frankreichs gemacht und eine Statistik dieser Production gegeben, auf welche wir nur hinweisen können. Als wesentliche Uebelstände bei der Bereitung des Kelps bezeichnet Er die bei der unvollständigen Verbrennung stattfindende hohe Temperatur, in Folge welcher nicht nur die schwefels. Salze grofsentheils in Schwefelmetalle verwandelt werden, was einen entsprechenden Mehrverbrauch von Schwefelsäure bedingt, sondern auch die Hälfte des ganzen Jodgehaltes verflüchtigt wird. In der That gab

(1) Aus Dictionnaire de chimie industrielle von Barreswil und Girard durch Wagner's Jahresber. f. chemische Technologie f. 1861 in Dingl. pol. J. CLXVI, 192. — (2) Aus Practical Mechanic's Journ. 1861, 238 in Dingl. pol. J. CLXIII, 179. — (3) Aus dem Dictionnaire de chimie industrielle durch Wagner's Jahresber. f. chemische Technologie in Dingl. pol. J. CLXVI, 201. — (4) Pharm. J. Trans. [2] III, 495; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 528; N. Jahrb. Pharm. XVIII, 298, 349.

trockene *Laminaria digitata*, im Tiegel verkohlt, bei mehreren Bestimmungen 0,47 pC. Jod, bei der Einäscherung dagegen nur 0,19 pC. Ueberdies bleibt, wegen Mangel eines geeigneten Trockenverfahrens, der bei weitem gröfste und werthvollste Theil der Tange ganz dem Verderben überlassen. Stanford schlägt nun ein verbessertes Verfahren (es wurde in Frankreich und England patentirt) zur Verarbeitung der Seegewächse vor, wonach dieselben durch natürliche oder künstliche Wärme getrocknet, geprefst und in Gasretorten verkohlt werden, um die werthvollen Destillationsproducte zu gewinnen. Die zurückbleibende Kohle giebt beim Auslaugen eine farblose, von Schwefelmetallen fast freie Lösung, die beim Verdampfen reine Salze und eine kaum gefärbte Mutterlauge liefert. —

Fucusasche. Stanford hat zugleich auf den Kalireichthum einiger Tange und anderer Seegewächse aufmerksam gemacht, die in gröfster Menge vom Meere ausgeworfen werden und bis jetzt keine Beachtung gefunden haben. Die Asche von *Rhodomela pinastroïdes* enthält z. B. 16 pC., die von *Zostera marina* 15 pC. Kali (1).

Salpeters. Kali. Statistische Notizen über die Darstellung des salpeters. Kali's mittelst Chilisalpeter in Deutschland hat H. Grüneberg (2) gegeben.

H. Schwarz (3) hat in der Mutterlauge der Darstellung von salpeters. Kali aus Chilisalpeter und Potasche (aus Rübenmelasse) Jod- und Brommetalle nachgewiesen, den Ursprung derselben aber nicht weiter untersuchen können.

Chlorkalium. Nach C. Schrader (4) enthalten die Stafsfurther

(1) Ueber Kaligehalt von Tangen, Kelp und Varec vgl. auch Jahresber. f. 1850, 819; f. 1851, 691; f. 1852, 778; f. 1858, 521; f. 1859, 715; f. 1860, 692. — (2) Dingl. pol. J. CLXVI, 75. — (3) Aus Breslauer Gewerbeblatt 1862, Nr. 2 in Dingl. pol. J. CLXIII, 314. Ueber den Jodgehalt der Potasche aus Rübenmelasse vgl. Jahresber. f. 1852, 775, des Chilisalpeters Jahresber. f. 1858, 788; f. 1860, 94. — (4) Aus Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1862, 847 in Chem. Centr. 1863, 167.

Abraumsalze neben Wasser und nicht genannten Substanzen 11,14 pC. Chlorkalium, 12,82 pC. Chlornatrium, 20,92 pC. Chlormagnesium. Auch hat Derselbe beschrieben, wie daraus durch fractionirte Krystallisation kalireichere Salzgemenge erhalten werden können.

Soda.

Kynaston hatte die Ansicht ausgesprochen (1), dafs bei der Sodafabrikation nach Leblanc's Verfahren der Einflufs der Feuerungsgase, wie ihn Unger angenommen hatte (2), nicht wesentlich sei, insofern die Bildung des kohlens. Natrons auch im verschlossenen Tiegel gelinge, ferner dafs das rohe Schmelzproduct aus kohlens. Natron und einem Gemenge von Aetzkalk und Schwefelcalcium bestehe und dafs bei dem Auslaugen der Aetzkalk sich theilweise mit dem kohlens. Natron zu Aetznatron und kohlens. Kalk umsetze. — In einer Zusammenstellung der für das Leblanc'sche Verfahren gegebenen Theorieen hat Scheurer-Kestner (3) sich auf Grund eigener Versuche den Ansichten Kynaston's im Wesentlichen angeschlossen. Er konnte aus keiner rohen Soda durch Behandlung mit Alkohol Aetznatron ausziehen und fand weiter, dafs bei der Behandlung einer Lösung von reinem kohlens. Natron mit dem frischen, der Luft nicht ausgesetzt gewesenen Auslaugerückstand der rohen Soda, wenn derselbe im Ueberschufs angewandt wird, alles kohlens. Alkali verschwindet, indem zuerst Aetznatron und Schwefelnatrium, bei längerer Digestion reines Schwefelnatrium gebildet wird.

Aetznatron.

Nach Ph. Pauli (4) kann die unreine caustische Soda des Handels durch Entwässern in einem eisernen Gefäfse und längeres Erhitzen zum dunkeln Rothglühen, wobei sich die fremden Substanzen abscheiden, in reines Aetznatron verwandelt werden.

(1) Jahresber. f. 1858, 646. — (2) Jahresber. f. 1847-48, 1044. — (3) Rép. chim. appliquée IV, 231; Chem. Centr. 1863, 452; Vierteljahrschr. pr. Pharm. XII, 259; Chem. News VI, 253. — (4) Chem. News V, 351.

Nach Fr. Kuhlmann (1) wird das käufliche Aetznatron gegenwärtig auf die Weise erhalten, daſs man die wie gewöhnlich, aber mit einem gröſseren Verhältniſs von Kohle dargestellte Schmelze, ohne sie der Luft auszusetzen, mit Wasser von 50° anslaugt, die Lösungen unter beständiger Entfernung des ausgeschiedenen kohlens. Natrons verdampft, die sehr concentrirte Mutterlauge dann mit 3 bis 4 Th. salpeters. Natrons auf je 100 Th. zu erhaltenden Aetznatrons erhitzt und das Product schlieſslich in Metallformen ausgieſst.

Eine Zusammenstellung der technischen Darstellungsweisen von trockenem Aetznatron hat A. N. Tate gegeben (2).

Unterschwefligs. Natron.

Unterschwefligs. Natron wird, wie H. Fleck (3) mittheilt, in englischen Fabriken auf die Weise dargestellt, daſs ein Gemenge von Soda und Schwefel in einem Schwefelofen geröstet und das Röstproduct in eine siedende Auflösung von Schwefel in Aetznatronlauge eingetragen wird, bis letztere farblos geworden ist. Die geklärte Lösung wird dann in eisernen Pfannen verdampft und das sich hierbei ausscheidende schwefels. Natron fortwährend ausgesoggt. Aus der concentrirten Flüssigkeit schieſst das unterschwefligs. Natron in groſsen und reinen Krystallen an; die Mutterlauge dient, mit Aetzlauge gemischt, wieder zur Lösung von Schwefel.

Schwefels. u. salpeters. Natron.

C. Schrader (4) hat einige in Sodafabriken bestehende Einrichtungen zur Zersetzung des Kochsalzes durch Schwefelsäure und zur Condensation der Salzsäure beschrieben. — Ueber die Gewinnung des Natronsalpeters zu Icica liegt eine Mittheilung vor (5).

(1) Rép. chim. appliquée IV, 205; Dingl. pol. J. CLXVI, 199; Chem. Centr. 1863, 16. — (2) Pharm. J. Trans. [2] IV, 111; Chem. News VI, 171, 184. — (3) Aus deutscher Industriezeitung 1862, Nr. 42 in Dingl. pol. J. CLXVI, 353. — (4) Chem. Centr. 1863, 193. — (5) Chem. News V, 31; Rép. chim. appliquée IV, 91.

Nach Th. Roberts und J. Dale (1) wird salpeters. Natron zur Bereitung von Schiefspulver verwendbar, wenn man demselben 18 pC. seines Gewichtes an wasserfreiem schwefels. Natron zusetzt. Schiefspulver.

T. J. Rodmann (2) hat mittelst eines eigenthümlichen Manometers die Spannung der Pulvergase in Geschützen, sowohl bei constanter Ladung und verschiedenem Gewicht des Geschosses, als bei constantem Geschosse und zunehmender Ladung untersucht und gefunden, dafs in beiden Fällen die Spannung in etwas gröfserem Verhältnifs wächst als das Gewicht der Ladung oder des Geschosses. Der gröfste in Kanonen beobachtete Druck betrug 100,000 Pfund auf den Quadratzoll. Rodmann schliefst, dafs bei dem gewöhnlichen Gebrauch die Geschütze springen würden, wenn der Druck durch einen etwas längeren Zeitraum wirksam bliebe.

Ueber das weifse Schiefspulver von Uchatius hat Sauerwein (3) Mittheilungen gemacht, die Nichts wesentlich Neues enthalten.

Wiederhold (4) fand im weiteren Verfolg Seiner Versuche zur Herstellung phosphorfreier Zündhölzer, dafs eine aus chlors. Kali (52 Th.), unterschwefligs. Bleioxyd (26 Th.) und Gummi (8 Th.) hergestellte Zündmasse der phosphorhaltigen in ihrer Leistungsfähigkeit gleich kommt und empfiehlt einen Zusatz von rohem Schwefelantimon (15 Th.) und Pulverkohle (10 Th.), ersteres um der Masse gröfsere Festigkeit zu geben, die Kohle um das Austrocknen zu befördern. Zündhölzermasse.

Um die Bildung des aus kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia bestehenden Kesselsteins zu verhüten, empfiehlt Kesselstein.

(1) Aus Lond. Journ. of arts 1862, 206 in Dingl. pol. J. CLXVI, 313. — (2) Aus Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1862, 548 in Dingl. pol. J. CLXVII, 21. — (3) Aus Mittheil. des Hannöver'schen Gewerbvereins 1861, 302 in Dingl. pol. J. CLXIV, 123. — (4) Dingl. pol. J. CLXIII, 203, 296; aus polytechn. Centralbl. 1862, 1351 in Rép. chim. appliquée IV, 466.

E. Brescius (1), das Wasser vor der Anwendung mit einer zur völligen Abscheidung der kohlens. Salze genügenden (durch Titriren einer Probe ermittelten) Menge von Kalkwasser zu mischen und beschreibt das von Ihm hierbei befolgte Verfahren.

Kryolith. Verarbeitung desselben.

Sauerwein (2) hat nach Versuchen in kleinem Maßstabe beschrieben, wie Kryolith durch Schmelzen mit kohlens. Kalk oder durch Kochen mit Aetzkalk und Wasser zerlegt und Thonerde sowohl als Natron gewonnen werden können. Er fand, im Widerspruch mit Tissier's Angaben (3), daß hierbei die ganze Menge der Thonerde im gebildeten Aetznatron gelöst bleibt.

Nach einer Mittheilung von H. Schwarz (4) besteht das gegenwärtig in Harburg zur Gewinnung von Thonerde und Natron aus Kryolith befolgte Verfahren darin, den gepulverten Kryolith (100 Th.) mit 6 Aeq. Kreide oder gepulverten Kalksteins (127 Th.) im Flammenofen unter Umrühren zu glühen, die geglühte Masse mit heißem Wasser auszulaugen und die klare Lösung von Thonerde-Natron durch die Kohlensäure der Feuerungsgase und des kohlens. Kalks in Absorptionscylindern von eigenthümlicher Construction zu zersetzen. (Als Brennmaterial werden, um möglichst reine Kohlensäure zu erhalten, nur Coaks verwandt.) Die abgeschiedene völlig eisenfreie Thonerde hält nach dem Auswaschen noch etwa 5 pC. Natron zurück; sie wird gewöhnlich in schwefels. Salz verwandelt; die Lauge liefert durch Verdampfen kohlens. Natron. Für den beim Auslaugen der Schmelze bleibenden Rückstand von unreinem Fluorcalcium ist eine Verwendung noch nicht gefunden. — Die Reaction bei

(1) Aus polytechn. Centralbl. 1862, 833 in Dingl. pol. J. CLXV, 124. — (2) Aus Mittheil. des Hannöver'schen Gewerbvereins 1862, 170 in Dingl. pol. J. CLXV, 448; Chem. Centr. 1862, 577. — (3) Jahresber. f. 1859, 144. — (4) Aus Breslauer Gewerbeblatt 1862, Nr. 21 in Dingl. pol. J. CLXVI, 283.

der Zersetzung des Kryoliths verläuft nach der Gleichung: Al_2Fl_3, 3 NaFl + 6(CaO, CO_2) = Al_2O_3, 3 NaO + 6 CaFl + 6 CO_2.

J. Thomson (1) hat zur Wahrung Seiner Priorität ausführlich dargelegt, dafs und wie die Kryolith-Industrie durch Ihn veranlafst und entwickelt worden ist. Wir müssen auf Seine Mittheilung verweisen.

Schwefels. Thonerde.

Waltl (2) hat beschrieben, wie sich eine für Papierfabriken brauchbare Lösung von schwefels. Thonerde aus Porcellanthon (150 Th.) und Schwefelsäure von 60° Baumé (60 Th.) durch Einstampfen, Stehenlassen und nachheriges Auslaugen der festgewordenen Mischung gewinnen läfst. Verschiedene gewöhnliche Thone gaben bei derselben Behandlung keine Thonerde ab.

F. Varrentrapp (3) fand bei der Untersuchung verschiedener Proben für Papierfabriken bestimmter schwefels. Thonerde des Handels einen (zuweilen in demselben Stück) von 48 bis 56 pC. schwankenden Wassergehalt und in allen Fällen einen gröfseren Gehalt an Schwefelsäure, als die Formel Al_2O_3, 3 SO_3 + 18 aq. verlangt. Er hebt hervor, dafs Producte von so verschiedener Zusammensetzung weder beim Leimen, noch beim Färben gleichmäfsige Resultate geben können und dafs aus diesem Grunde Kali- oder Ammoniakalaun noch immer den Vorzug verdiene.

E. Lenssen (4) fand in künstlicher schwefels. Thonerde (sogenanntem concentrirtem Alaun) Al_2O_3 13,33; SO_3 31,33; $KOSO_3$ 1,20; freie SO_3 3,87; Wasser und deutliche Spuren von Eisenoxyd 50,38; Summe 100,11. Auch Lenssen ist der Ansicht, dafs der Alaun

(1) Dingl. pol. J. CLXVI, 441. — (2) Daselbst CLXIV, 381. — (3) Daselbst CLXVI, 443. — (4) J. pr. Chem. LXXXV, 89; Chem. Centr. 1862, 283; Dingl. pol. J. CLXIV, 55; Rép. chim. appliquée IV, 242.

für gewisse Anwendungen in der Färberei nicht durch die schwefels. Thonerde des Handels ersetzt werden könne.

Essigs. Thonerde. Nach E. Lenssen (1) löst sich schwefels. Bleioxyd nicht nur in essigs. Alkalien, sondern auch in essigs. Thonerde, besonders in der Wärme in nicht unerheblicher Menge auf; Gegenwart eines gewissen Ueberschusses von schwefels. (Alkali- oder Thonerde) Salz hebt die Löslichkeit auf. Lenssen empfiehlt hiernach, zur Darstellung einer bleifreien Lösung von essigs. Thonerde, wie sie als Beize erforderlich ist, der Lösung der schwefels. Thonerde vor der Behandlung mit Bleizucker so viel kohlens. Natron zuzusetzen, dafs etwa 7 pC. des Schwefelsäuregehaltes an Natron gebunden werden und hierauf in der Kälte die zur Zerlegung der schwefels. Thonerde erforderliche Menge von Bleizucker zuzufügen. (Auf 81 Th. schwefels. Thonerde mit einem Gehalt von 44,5 pC. an wasserfreiem Salz 7 Th. krystallisirtes kohlens. Natron und 104 Th. Bleizucker.) Das schwefels. Natron hat bei der Anwendung keinen störenden Einflufs.

Ueber die Gewinnung des römischen Alauns aus Alaunstein zu Tolfa hat A. Mitscherlich (2) berichtet.

Thonerde-Natron. P. Morin (3) hat die Darstellung von Thonerde-Natron aus den im südlichen Frankreich vorkommenden bauxitähnlichen Aluminiumerzen (4) (mittlere Zusammensetzung : Al_2O_3 60 bis 75 pC.; Fe_2O_3 12 bis 20 pC.; SiO_3 1 bis 3 pC., und wechselnde Mengen von Wasser), durch Erhitzen des gepulverten Minerals mit Natronlauge oder durch Glühen mit kohlens. Natron, Auslaugen und Verdampfen zur Trockne, beschrieben. Das Product enthält durchschnittlich in 100 Th. Al_2O_3 48; NaO 43; $NaOSO_3$ und NaCl 9; es ist in den höchsten Temperaturen des

(1) J. pr. Chem. LXXXV, 89; Chem. Centr. 1862, 233; Dingl. pol. J. CLXIV, 55; Rép. chim. appliquée IV, 242. — (2) J. pr. Chem. LXXXIII, 482; Dingl. pol. J. CLXIII, 159. — (3) Rép. chim. appliquée IV, 50, 81. — (4) Jahresber. f. 1861, 1087.

Flammenofens unschmelzbar, verändert sich an der Luft nur langsam und oberflächlich durch Aufnahme von Wasser und Kohlensäure (unter Abscheidung von Thonerde) und ist in Wasser sehr leicht löslich. Die verdünnte Lösung (spec. Gew. 1,09) läfst sich bei Luftabschlufs lange Zeit unverändert aufbewahren; aus der concentrirten (spec. Gew. 1,32) scheidet sich dagegen schnell der gröfste Theil der Thonerde ab, während eine sehr basische Verbindung gelöst bleibt. — Morin bespricht noch das Verhalten der Lösung gegen verschiedene Reagentien, ihre Anwendbarkeit als Beizmittel und zur Darstellung von reiner Thonerde, Thonerdesalzen und Farblacken.

Gaudin (1) hat gefunden, dafs Chlorbaryum, mit Thonerde gemengt, in der Glühhitze durch Wasserdampf leicht unter Entwickelung von Salzsäure zerlegt wird und eine Fritte hinterläfst, aus welcher siedendes Wasser löslichen Thonerde-Baryt (?) aufnimmt. Kalkwasser fällt aus dieser alkalischen Lösung die Thonerde vollständig als Kalkverbindung aus, wonach thonerdefreies Barythydrat in Auflösung bleibt. — Auf öconomischere Weise wird dieselbe Verbindung nach Gaudin beim Durchleiten von Wasserdampf durch eine rothglühende Mischung von schwefels. Baryt mit Kohle und Thonerde erhalten, indem der ganze Schwefelgehalt als Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Schwefeldampf weggeführt wird. — Barreswil (2) hat auf die Verwendbarkeit dieses Thonerde-Baryts als Beize statt der essigs. Thonerde aufmerksam gemacht. Thonerde-Baryt.

Scheurer-Kestner (3) hat nach dem von Ihm beschriebenen Verfahren (S. 598), sowie auf gewichtsanalytischem Wege mehrere Proben käuflichen zinns. Natrons untersucht und in denselben, nach vorläufiger Entwäs- Zinns. Natron.

(1) Compt. rend. LIV, 687; J. pr. Chem. LXXXV, 516; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 381; Chem. Centr. 1862, 524; Dingl. pol. J. CLXIV, 379. — (2) Rép. chim. appliquée IV, 166. — (3) Rép. chim. appliquée IV, 221.

serung durch Glühen, von 9 bis fast 60 pC. fremder Salze (NaCl und NaO, SO_3) gefunden.

Thon. Ein Verfahren zur Prüfung der Feuerfestigkeit von Thonen (Glühen des zu prüfenden neben Proben eines Thons von bekannter Strengflüssigkeit im Sefström'schen Ofen) hat C. Otto (1) beschrieben. — Sauerwein (2) fand, dafs Thon, mit einem Gehalte von 18 bis 20 pC. an (fein zertheiltem) kohlens. Kalk zur Herstellung gebrannter Ziegel noch brauchbar ist; bei gröfserem Kalkgehalt widerstehen diese der Einwirkung des Frostes nicht mehr.

Cement. Im Cement von Staudach in Bayern fand V. Schwarzenbach (3) CaO 57,74; MgO 1,54; Al_2O_3 5,20; Fe_2O_3 8,40; Mn_2O_3 1,80; SiO_3 22,35; CO_2 2,10. Summe 99,13. Alkalien enthält dieser Cement nur spurweise. Durch Behandlung mit mäfsig verdünnter Salzsäure zerfiel er in 66,1 pC. Lösliches und 33,1 pC. Unlösliches.

Bleiglasur und Email. Poggiale (4) hat in einem von der französischen Regierung veranlafsten Bericht die Fabrikation der ordinären Töpferwaaren zu Paris beschrieben und Versuche über das Verhalten der stark bleihaltigen Glasur (100 Th. Massicot, Mennige oder Schwefelblei, 25 Th. Sand und 25 Th. Thon von Belleville) mitgetheilt. Er empfiehlt, da vollkommen befriedigende (wohlfeile) Ersatzmittel für die Bleiglasur nicht aufgefunden wurden und das Bleisilicat durch sehr verdünnte Säuren nicht merklich angegriffen wird (nur das unverbundene Bleioxyd wird daraus ausgezogen), das Brennen der Glasur bei Weifsglühhitze vorzunehmen. — Andererseits hat Eulenberg (5) auf den

(1) Dingl. pol. J. CLXIII, 193; Chem. Centr. 1862, 190. — (2) Aus Mittheil. des Hannöver'schen Gewerbvereins 1862, Nr. 2 in Dingl. pol. J. CLXV, 38. — (3) Aus Würzburger naturwissenschaftl. Zeitschr. II, 207 in Dingl. pol. J. CLXV, 441. — (4) J. pharm. [3] XLII, 282; Rép. chim. appliquée IV, 388. — (5) Aus polytechn. Centralbl. 1862, 1212 in Rép. chim. appliquée IV, 392.

grofsen Bleigehalt in dem Email der gufseisernen Kochgeschirre (die Analyse ergab in der äufsersten Schichte SiO_3 43,4; PbO 39,1; PO_5 3,5; $PO_5, 3\,CaO$ 2,6; Summe 88,6) und die leichte Angreifbarkeit dieses Emails durch heifse Essigsäure aufmerksam gemacht.

Glas. F. Claudet (1) fand bei der Analyse einer Scheibe von Fensterglas aus den Bädern zu Pompeji SiO_3 69,43; CaO 7,24; NaO 17,31; Al_2O_3 3,55; Fe_2O_3 1,15; Mn_2O_3 0,39; CuO Spuren; Summe 99,07.

Porcellanfarben. Ueber einige Porcellanfarben hat H. Creuzburg (2) Mittheilung gemacht. Chroms. Baryt giebt als Muffelfarbe Gelb, unter der Glasur (beim Glattbrennen) ein schönes Grün; basisch-chroms. Blei (1 Th. neutrales chroms. Blei und 3 Th. Mennige) giebt als Muffelfarbe Scharlachroth, zuweilen stellenweise gelb.

Glasversilberung. J. Cimeg (3) wurde in England ein neues Verfahren zur Versilberung von Glas und anderen Substanzen patentirt. Als Versilberungsflüssigkeit dient eine Mischung von Seignettesalzlösung mit einer ammoniakalischen Lösung von salpeters. Silber.

Agriculturchemie. Boden. Liebig (4) bespricht die Versuche von Nägeli und Zöller über die Entwickelung von Pflanzen in Torfabfällen, welchen verschiedene Salze als Nährstoffe beigemischt waren. Er betrachtet diese Versuche als beweisend dafür, dafs die Pflanzen die ihnen nothwendigen Nährstoffe aus einem Boden, der dieselben in physika-

(1) Compt. rend. LIV, 980; Phil. Mag. [4] XXIV, 78; Chem. News VI, 87. Bontemps hat diefs Fragment beschrieben. Das Glas ist von bläulichgrüner Farbe, wohl geschmolzen, ohne Knoten oder Streifen, stellenweise blasig und zeigt auf einer Seite Eindrücke der Unterlage, woraus Bontemps schliefst, dafs die Scheibe durch Gufs erhalten wurde. Die Dicke ist ungleichförmig (3 bis 5 Millim.). Der Rahmen von Bronce, worin die Scheibe befestigt war, ist 0,54 Meter breit und 0,72 Meter hoch. — (2) Dingl. pol. J. CLXIII, 449; Chem. Centr. 1862, 288. — (3) Chem. News VI, 86. — (4) Aus der 7. Aufl. der Chemie, in Anwendung auf die Landwirthschaft in Ann. Ch. Pharm. CXXI, 339.

Boden. lischer Bindung, d. h. in einem Zustande enthält, in welchem sie ihre Löslichkeit in Wasser verloren haben, aufzunehmen vermögen. Die Ackererde und der Culturboden enthielten die Nährstoffe in derselben Form, nur mit dem Unterschied, dafs die Erdtheile nicht blofs als Träger derselben dienen, sondern auch deren Quelle sind.

F. Rautenberg hat durch neue Untersuchungen zu entscheiden gesucht, welcher Verbindung die Eigenschaft der Ackerkrume, gewisse Substanzen zu absorbiren, zukommt. Indem wir hier nur die erhaltenen allgemeinen Resultate mittheilen, verweisen wir hinsichtlich der analytischen Ergebnisse auf die beiden Abhandlungen. In der ersten (1) bespricht Rautenberg das Verhalten verschiedener, aus der Umgebung von Göttingen entnommener Bodenarten, deren Zusammensetzung durch mechanische und chemische Analyse ermittelt wurde, zu einer Lösung von Chlorammonium. Es ergab sich hierbei, dafs die Menge der aus der Erde in Lösung gegangenen Basen (Kalk, Magnesia) fast immer dem aufgenommenen Ammoniak äquivalent war und die Kalksalze an diesem Austausche insoferne vorzugsweise theilnahmen, als die gelöste Menge des Kalks stets die der Magnesia übertraf, selbst bei Bodenarten, die mehr Magnesia als Kalk enthielten. Rautenberg glaubte bei dieser ersten Untersuchung wahrzunehmen, dafs die Menge des aus dem Chlorammonium aufgenommenen Ammoniaks wesentlich von dem Gehalt des Bodens an Thonerde und Eisenoxyd abhänge. — In einer zweiten Abhandlung (2) hat Derselbe das Verhalten der einzelnen wesentlichen Bestandtheile der Ackerkrume (Humus, Quarzsand, Thon, Eisenoxydhydrat, Thonerdehydrat und kohlens. Kalk) gegen Lösungen von Ammoniak, Chlorammonium, Kalihydrat und Chlorkalium geprüft und nur für den Humus eine nicht

(1) Chem. Centr. 1868, 97. — (2) Ebendaselbst, 129.

unerhebliche Absorptionsfähigkeit nachweisen können, von welcher sich jedoch die der Ackerkrume nicht ableiten läfst, da der Gehalt derselben an Humus höchstens 5 bis 6 pC. beträgt. Auch Gemenge der genannten Substanzen zeigten nur eine so schwache Wirkung, dafs die absorbirende Kraft nicht der Ackererde als Ganzem beigelegt werden kann. Dagegen fand Rautenberg jetzt, wie Way (1), dafs wasserhaltende Thonerde-Kalk-Silicate die eigentlichen Träger dieser Thätigkeit sind, welche mit der Hinwegnahme dieser Silicate aus dem Boden verschwindet und durch Zusatz derselben ertheilt wird. — Ob der Vorgang selbst als ein rein chemischer oder als ein physikalischer zu betrachten ist, oder ob beide gleichzeitig statthaben, läfst Rautenberg unentschieden. Für letztere Annahme spricht nach Ihm, dafs einerseits die Absorption des freien Ammoniaks ohne Ausscheidung einer andern Base vor sich geht und andererseits bei der Einwirkung von Ammoniaksalzen dem aufgenommenen Ammoniak nahezu äquivalente Mengen von Kalk und Magnesia in Lösung treten. — Das aus den Versuchen Henneberg's und Stohmann's von Bödeker abgeleitete Gesetz der Massenwirkung (wonach sich die Mengen der in Lösung wirkenden Stoffe verhalten wie die Quadrate ihrer Wirkungen) fand Rautenberg in der Mehrzahl der Fälle bestätigt, in einigen ergaben sich jedoch bedeutende Abweichungen. Boden.

Um Aufschlufs über die Ursachen der grofsen Unterschiede in der Fruchtbarkeit verschiedener Bodenarten zu gewinnen, hat P. Dehérain (2) zwei Proben von russischer Schwarzerde I und II, Alluvialboden von *Rio Parana* in Südamerika III und französische Erde von *Chapelles Bourbon* (*Seine et Marne*) IV bezüglich ihrer physikalischen Beschaffenheit und einiger Bestandtheile,

(1) Jahresber. f. 1853, 743. — (2) Compt. rend. LIV, 122; Bull. soc. chim. 1862, 8.

Boden. die Er als die wesentlichsten betrachtet, vergleichend geprüft. Es ergaben :

	I	II	III	IV
Spec. Gew.	1,266	1,186	1,084	1,226
Sand	49,6	20,2	67,5	20,5
Thon	50,4	79,8	32,5	79,5.

1000 Grm. der trockenen Erden enthielten im Mittel von je zwei Analysen :

	I	II	III	IV
N } der organ.	0,524	2,009	1,920	0,888
C } Substanz	†	22,999	†	7,208
PO_5	0,570	1,420	1,140	0,900
CaO	5,273	7,513	4,006	4,374
MgO	3,823	3,403	†	5,038
Fe_2O_3	†	19,050	†	17,300
Lösl. Kieselsäure	0,400	3,840	0,570	†
X	Spuren	0,027	†	†

† Nicht bestimmt. X Salpeters. Salze, als salpeters. Kali berechnet.

Da aus diesen Zahlen kein wesentlicher Unterschied zwischen den Bodenarten I, II, III, welche nach Dehérain ohne Zufuhr von Pflanzennährstoffen ihre Fruchtbarkeit während einer unbegrenzten Zeit (*indéfiniment*) bewahren, und der Erde IV, welche ohne regelmäfsige Düngung sehr bald keine lohnende Erndte mehr liefert, hervorgeht, so folgert Dehérain, dafs der Vergleich verschiedener Bodenarten nach dem Gehalt in der Gewichtseinheit überhaupt irrthümliche Resultate liefere und dafs die Tiefe der pflanzennährenden Schicht in Betracht zu ziehen sei. Nimmt man für die russische Schwarzerde nach Murchison eine mittlere Tiefe von 3 Metern an, für den Alluvialboden von Parana nach Marcos Sastre 3,5 Meter und für den Boden von Chapelles Bourbon 0,30 Meter, so ergeben sich für 1 Hectare dieser Bodenarten folgende Werthe :

1 Hectar von	I		II		III		IV	
wiegt . . .	37900	T. K.*)	35580	T. K.	36190	T. K.	3900	T. K.
und enthält :								
N	19901	Kilogrm.	71480	Kilogrm.	63800	Kilogrm.	3521	Kilogr.
C	—	"	818314	"	—	"	28778	"
PO_5	21648	"	50559	"	38013	"	3541	"
CaO	189912	"	267312	"	127395	"	19722	"
MgO	145297	"	122000	"	104665	"	22713	"
KO, NO_5	—		968	"	—		—	

*) Tausend Kilogrm. In der citirten Abhandl. sind irrthümlich Kilogrm. angegeben.

Boden.

Dehérain folgert hieraus weiter, dafs zur Erhöhung der Ertragsfähigkeit die Mächtigkeit der pflanzennährenden Schichte (durch Tiefpflügen) zu vergröfsern sei; bei sterilem Untergrunde müsse durch hinreichende Düngung nachgeholfen werden.

A. Petzholdt (1) hat über „Salzboden" berichtet, welcher in den Gouvernementen Poltawa und Tschernigow neben und zwischen sehr fruchtbarem Tschernosem vorkommt, von welchem er sich äufserlich und in seiner physikalischen Beschaffenheit nicht, wohl aber durch seine Unfruchtbarkeit unterscheidet (Getreide und Gräser überhaupt gedeihen nicht darauf, Runkelrüben besser). Die von v. Arpshofen ausgeführte Analyse ergab für 100 Th. der schwach geglühten Erden nach Abzug der Kohlensäure im fruchtbaren Boden I und im Salzboden II :

	X	SiO_3 *)	Cl	SO_3	PO_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO
I	87,732	5,524	0,003	0,077	0,609	1,834	2,560	0,887	0,403	0,301	0,070
II	87,624	4,971	0,005	0,070	0,193	1,728	2,561	1,091	1,459	0,238	0,060

X Unlösliches. *) Lösliche.

Der Kohlensäuregehalt betrug für I 0,119 pC., für II 0,760 pC.; 100 Th. der bei 115° getrockneten Erde I enthielten 7,915 Th. Humus, der Erde II 6,760 Th.

Petzholdt leitet die Unfruchtbarkeit des „Salzbodens" von dessen verhältnifsmäfsigem Reichthum an Magnesia ab.

A. Le Play (2) hat bei der Untersuchung des aus der Zersetzung von Gneus hervorgegangenen Ackerbodens des Limousin in Centralfrankreich und des darunter liegenden Tuffs gefunden, dafs letzterer merkliche Mengen von Kalk (0,08 bis 0,19 pC.) in der Form von kohlens. Salz enthält,

(1) Arch. Pharm. [2] CIX, 247; J. pr. Chem. LXXXVI, 488. — (2) Ann. chim. phys. [3] LXIV, 462; Dumas hat über diese Abhandlung berichtet Compt. rend. LIV, 354 und Chevreul hierauf an frühere eigene Versuche erinnert, wonach der für die Vegetation erforderliche Kalk diesem Boden durch Flufswasser (der Loire) zugeführt wird; Compt. rend. LIV, 405.

während sich in der darüber liegenden Ackerkrume nur Spuren davon nachweisen lassen. Le Play nimmt an, daſs der kohlens. Kalk durch das Regenwasser, dessen rascher Abfluſs dort durch die Beschaffenheit des Bodens begünstigt wird, hinweggeführt werde und findet diese Ansicht insoferne durch den Versuch bestätigt, als Tuff, in 3 Meter Tiefe geschöpft, nach 2jährigem Aussetzen an die freie Luft etwa die Hälfte seines Kalkgehaltes verloren hatte. — Die Pflanzen erhalten den nothwendigen Kalk demnach entweder aus der unterliegenden Tuffschichte, oder durch den von höheren Punkten zuflieſsenden Regen. Als Mittel zur Verbesserung dieses Bodens hält Le Play Tiefpflügen, um den an Kalk reicheren Tuff an die Oberfläche zu führen und Benutzung der abflieſsenden Wässer zur Irrigation für geeignet. — Bezüglich der von Le Play gegebenen Tuff- und Bodenanalysen verweisen wir auf die Abhandlung.

Pflanzenentwickelung. Liebig (1) hat Seine (nicht im Auszuge wiederzugebenden) Ansichten über die Bedingungen zur Entwickelung und Ausbildung der Pflanze dargelegt.

E. Gueymard (2) hat die Asche des Strohes von sechs verschiedenen Varietäten Waizen, die auf demselben Boden und bei gleicher Düngung gewachsen waren, untersucht. I *blé Galand*; II *blé Jacquin*; III *blé île de Noé*; IV *blé rouge d'Écosse*; V *blé Hichling* oder *blé Saumon*; VI *blé Golden drop.*

100 Th. Stroh von	I	II	III	IV	V	VI
ergaben Asche	3,60	3,37	4,02	4,95	3,89	4,08
100 Th. Asche enthielten :						
Lösliche Salze	24,445	22,725	19,403	29,893	22,184	23,064
Kieselsäure	62,778	64,078	64,676	57,362	65,090	65,000
Phosphors. Kalk	6,111	10,804	10,945	9,695	10,000	8,897
Kalk	6,666	2,392	5,000	3,050	2,622	3,064
	100,000	99,999	100,024	100,000	99,846	100,025.

(1) Aus der 7. Aufl. der „Chemie in Anwendung auf Agricultur" in Ann. Ch. Pharm. CXXI, 165; Rép. chim. appliquée V, 193. — (2) Compt. rend. LIV, 390.

A. Völcker (1) hat Seine Versuche auf dem Felde und im Laboratorium (2) bezüglich der Wirkung verschiedener Dünger fortgesetzt und über deren Erfolg bei Rüben, Waizen und Gerste berichtet. Da Ihm unter den Stickstoffverbindungen Salpetersäure (als Natronsalz) die schnellste und kräftigste Wirkung zeigte, so kommt auch Er zu dem Schluſs, daſs andere Stickstoffverbindungen vor ihrer Aufnahme in die Pflanze in Salpetersäure übergehen. Dünger und Düngerwirkung.

P. Thénard (3) hat gefunden, daſs die Körper aus der Düngersäurereihe (4) beim Schmelzen mit Kalihydrat oder noch leichter, wenn sie mit 5 bis 10 pC. chlors. Kali's auf 300° erhitzt werden, den gröſseren Theil ihres Stickstoffgehaltes in der Form von Cyankalium zurücklassen. Ackererden, welche Düngerkörper enthalten, verhalten sich ebenso. — Thénard fand ferner, daſs diese Substanzen sich im Augenblick ihrer Bildung leicht mit den phosphorsauren Salzen der Monoxyde zu Verbindungen vereinigen, welche in Wasser unlöslich und in Säuren schwerlöslich sind. Da Thénard glaubt, daſs diese Verbindungsweise für den Uebergang der Phosphorsäure in die Pflanze wesentlich ist, so empfiehlt Er, die zur Düngung bestimmten phosphors. Salze der frischen Streu der Ställe beizumischen, wo die erforderliche Vorbereitung schnell erfolge.

E. C. C. Stanford (5) empfiehlt die von der Verarbeitung auf Jod nach Seinem Verfahren (6) herrührende ausgelaugte Asche der Seegewächse wegen ihres Reichthums an phosphors. Salzen als Dungmittel. Er fand in 100 Th. der Asche von *Laminaria digitata* I, *Laminaria saccharina* II, schottischem (Highland) Kelp III, *Zostera marina* IV :

(1) Rep. Br. Assoc. 1861, Reports 158. — (2) Jahresber. f. 1860, 701. — (3) Instit. 1862, 159. — (4) Jahresber. f. 1857, 631. — (5) In der S. 661 angef. Abhandl. — (6) Vgl. S. 662 dieses Berichts.

	I	II	III	IV
Phosphors. Kalk und Magnesia	24,16	18,50	22,83	15,90
Kohlens. „ „ „	16,10	20,11	18,38	16,37.

M. J. Girardin (1) hat die als Dungmittel benützten Prefskuchen einer Reihe von Oelsamen, worunter die von *Elaeïs guineensis*, *Arachis hypogaea*, *Jatropha Curcas*, ferner Hühner- und Taubenmist und einige Abfälle auf ihren Gehalt an organischer Substanz, Stickstoff und phosphors. Salzen untersucht und die verschiedenen Guanosorten besprochen. Letztere hält Girardin, indem Er den Stickstoff als den werthvollsten Bestandtheil der Dungmittel betrachtet, für ein kostbares und unzureichendes Ersatzmittel des Stalldüngers. — K. Kraut (2) hat den Stickstoffgehalt einiger als Dungmittel benützten Abfälle bestimmt. — Laracine (3) hat über die Darstellung eines „concentrirten Düngers" aus den zu anderen Zwecken nicht verwendbaren Theilen gefallener Thiere berichtet und Analysen desselben von Mène und von Lemaire mitgetheilt.

Guano. J. D. Hagen (4) hat die Guanolager der Baker's-, Howland's- und Jarvis'-Inseln beschrieben und Analysen des von dort stammenden Guano's mitgetheilt, welche von früheren (5) nicht wesentlich abweichen. Auf der Jarvis-Insel findet sich über dem Korallen- und Muschelsand ein Gypslager, welches Hagen als den Rückstand von verdunstetem Meerwasser betrachtet, dessen löslichere Salze durch Regen weggewaschen wurden. Der auf dieser Gypsschichte gelagerte Guano unterscheidet sich von dem anderen durch seine weifse Farbe, harte krustige Beschaffenheit und Zusammensetzung, insofern er neben schwefels. Kalk gegen 90 pC. des Salzes PO_5, 2 CaO, HO und etwa 3 pC. überschüssige Phosphorsäure enthält. Gefunden

(1) Rép. chim. appliquée IV, 207. — (2) Arch. Pharm. [2] CXI, 107. — (3) Rép. chim. appliquée IV, 444. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 224; Rép. chim. appliquée IV, 438; J. pr. Chem. LXXXIX, 99. — (5) Jahresber. f. 1861, 914.

wurden Wasser 0,12; Glühverlust 9,62; CaO 38,32; SO_3 1,63; PO_5 50,04; Summe 99,73.

Lemoine (1) hat zur Entschälung der Getreidekörner und anderer Samen eine 1/4 stündige Behandlung derselben mit concentrirter Schwefelsäure empfohlen. Nahrungsmittel. Entschälen des Getreides.

Mège-Mouriès (2) hat Sein Verfahren zur Darstellung von Waizenmehl (3) in der Weise verbessert, dafs die Entfernung der cerealinhaltigen Membran auf mechanischem Wege (durch einen Luftstrom) bewerkstelligt wird. Derselbe führt als Beleg für die Richtigkeit seiner Ansichten an, dafs feinstes Waizenmehl mit 5 pC. dieser Membran verbacken, Schwarzbrod liefert, während dasselbe Mehl mit Grütze, die von Membranen befreit wurde, (kleienhaltiges) Weifsbrod giebt. — Wie Chevreul (4) berichtet, werden aus 100 Th. Waizen nach dem gewöhnlichen Verfahren im Maximum 70 Th. Mehl und hieraus 92 Th. Weifsbrod, nach Mège-Mouriès Verfahren 82 Th. Mehl und hieraus 109 bis 110 Th. Weifsbrod erhalten. Mehl. Brod.

Dafs sich der Stickstoffgehalt des Mehls bei der Brodbereitung nicht verringert, haben Versuche (5) ergeben, die unter A. Vogel's Leitung ausgeführt wurden. — Derselbe hat auch über die Bestimmung des spec. Gewichts der Kartoffeln und die Berechnung ihres Gehalts an Trockensubstanz und Stärkmehl aus dem spec. Gewichte Mittheilung gemacht (6). Kartoffeln.

Ueber Pesier's Verfahren (7) bei der Fabrikation des Rübenzuckers hat Barral (8) einen Bericht veröffentlicht, auf welchen wir verweisen müssen. — Périer Zuckerfabrikation.

(1) Compt. rend. LV, 627. — (2) Compt. rend. LIV, 445; Dingl. pol. J. CLXIV, 305. — (3) Jahresber. f. 1856, 809; f. 1860, 702. — (4) Compt. rend. LIV, 447; Dingl. pol. J. CLXIV, 307. — (5) Aus Buchner's N. Repertor. XI, 56 in Chem. Centr. 1862, 334. — (6) N. Jahrb. Pharm. XVIII, 201. — (7) Jahresber. f. 1860, 705. — (8) Aus Bull. de la soc. d'encourag. 1862, 449 in Dingl. pol. J. CLXVI, 366.

Zuckerfabrikation. und Possoz (1) heben in einer unvollständigen Mittheilung hervor, dafs Ihr Verfahren zur Reinigung der Zuckersäfte auf der Eigenschaft des kohlens. Kalks, im Momente seiner Bildung extractive, färbende und eiweifsartige Substanzen zu absorbiren, beruhe und wesentlich in der Anwendung gröfserer Mengen von Kalk bestehe, der vor dem Versieden des Saftes wieder völlig durch Kohlensäure abgeschieden werde. — Aus einem eingehenderen günstigen Berichte Payen's (2) über dieses Verfahren geht hervor, dafs der Kalk (8 bis 20 pro Mille des Saftes) nur allmälig und zum Theil während des Einleitens der Kohlensäure zugesetzt wird und dafs der Bedarf an Knochenkohle auf $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ reducirt ist. — C. Stammer (3) konnte zwar bei Versuchen in kleinerem Mafsstabe durch gröfsere Mengen von Kalk eine ziemlich vollständige Entfärbung des Saftes erreichen, hält aber dennoch die Methode von Périer und Possoz, sowie die von Maumené für nicht geeignet zum Fabrikbetrieb. — R. Riedel (4) hat dagegen mitgetheilt, dafs das Verfahren von Périer und Possoz wie in französischen, so auch in deutschen Fabriken angewandt wird und selbst mit schlechten Rüben vorzügliche Resultate liefert. — Prioritätsansprüche, bezüglich dieser Methode von Maumené erhoben (5), haben Périer und Possoz beantwortet (6).

Da aus öconomischen Rücksichten die Behandlung mit Kalk und Kohlensäure in den Colonieen nicht ausführbar ist, so haben Périer und Possoz (7) für diese die Anwendung kleiner Mengen von schwefligs. und unterschwefligs. Salzen in neutraler oder schwach alkalischer Lösung vorgeschlagen, wodurch die Behandlung mit Knochenkohle überflüssig werden soll. Näher ist dieses Verfahren, das nach Payen (8) mit Rübensaft keine

(1) Rép. chim. appliquée IV, 212. — (2) Compt. rend. LIV, 752; Dingl. pol. J. CLXIV, 388; Chem. Centr. 1862, 511. — (3) Dingl. pol. J. CLXVI, 433. — (4) Daselbst CLXVII, 216. — (5) Compt. rend. LIV, 975. — (6) Daselbst 1064. — (7) Daselbst LV, 239. — (8) Daselbst 575.

genügenden Resultate liefert, nicht beschrieben. — Andererseits hat A. Reynoso (1) mitgetheilt, dafs schwefligs. Kalk mit überschüssigem Kalk nach Seinen Angaben bei der Verarbeitung des Zuckersaftes auf Cuba allgemein angewandt werde. — Melsens (2) sieht hierin nur eine Ausbildung der von Ihm gegebenen Methode (3) und theilt geschichtliche Notizen bezüglich derselben mit. — Auch Périer und Possoz (4) haben die Priorität der Anwendung schwefligs. Salze in alkalischer Lösung, welche auch bei der Verarbeitung von Rübensaft nützlich seien, für sich beansprucht. — Ramon de la Sagra (5) hat (in einer im Jahre 1860 veröffentlichten Schrift) über den gegenwärtigen Zustand der Zuckerindustrie auf Cuba und über den günstigen Erfolg der Anwendung des sauren schwefligs. Kalks beim Versieden des Saftes, für sich oder mit phosphors. Ammoniak, berichtet. — F. C. Calvert (6) fand es vortheilhaft, die Zuckersäfte, nach der Behandlung mit Knochenkohle, unter Zusatz von wässeriger schwefliger Säure zu versieden und beschreibt einen zur Darstellung gröfserer Mengen wässeriger schwefliger Säure geeigneten Apparat. Zuckerfabrikation.

A. Girard (7) hat die Absätze (*cals*) untersucht, welche sich in den Abdampfkesseln der Zuckersiedereien auf den Antillen bilden und ihren Ursprung, sowie Mittel zu ihrer Verhütung besprochen. — Wie Derselbe ferner mittheilt, fand Péligot für die Asche des Zuckerrohrsaftes folgende Zusammensetzung : SiO_3 10,1; phosphors.

(1) Compt. rend. LV, 575; Instit. 1862, 326; Rép. chim. appliquée V, 41; Dingl. pol. J. CLXVII, 220; J. pr. Chem. LXXXVIII, 504. — (2) Compt. rend. LV, 729; Rép. chim. appliquée IV, 446. — (3) Jahresber. f. 1849, 700. — (4) Compt. rend. LV, 641. — (5) Daselbst 788; Dingl. pol. J CLXVII, 223; Rép. chim. appliquée IV, 445. — (6) Compt. rend. LV, 658; Instit. 1862, 368; Dingl. pol. J. CLXVII, 222. Alles auf die Anwendung der schwefligen Säure und ihrer Salze Bezügliche auch im Ausz. Chem. Centr. 1863, 96. — (7) Compt. rend. LV, 666; Instit. 1862, 390; Rép. chim. appliquée IV, 447.

alkalische Erden 21,2; CaO, CO_2 20,7; CaO, SO_3 7,2; MgO, CO_2 14,7; KO, CO_2 26,1. 100 Liter Saft geben 150 Grm. Asche.

Ueber erfolglose Versuche, Runkelrübenmelasse durch Behandlung mit Weinsäure, Alkohol oder Kalk oder durch Knochenkohle bezüglich der Farbe und des Geschmacks zu verbessern oder sie zum Krystallisiren zu bringen, hat C. Stammer (1) berichtet. Bei einem Diffusionsversuch mit Melasse beobachtete Stammer eine rasche Diffusion der Salze und eine nur sehr langsame des Zuckers, so dafs nach einiger Zeit der gröfste Theil der Melasse reiner und an (Rohr-?) Zucker reicher zurückblieb; die Farbe schien jedoch dunkler zu werden. — Stammer (2) hat ferner Versuche über das Verhalten von Zuckersäften beim Gefrieren beschrieben, wonach die Scheidung in zuckerreichere Lösung und Eis nur ungenügend stattfindet.

Beobachtungen über den Kalkgehalt der mit Kalk behandelten und dann mit Kohlensäure gesättigten Zuckersäfte, sowie über die Menge von Kalk, welche die Knochenkohle aufnehmen kann, hat Schrader (3) mitgetheilt.

Knochenkohle. Nach Leplay und Cuisinier (4) erlischt bei dem gewöhnlichen Verfahren der Zuckerraffinerie das Absorptionsvermögen der Knochenkohle für stickstoffhaltige und schleimige Substanzen schon nach 3- bis 4 stündigem Gebrauche, während das Absorptionsvermögen für Alkalien, alkalische Erden und deren Salze eine 6- bis 8fache Dauer hat und jenes für Farbstoffe erst nach der 30- bis 40fachen Zeit verschwindet. Als Ergebnifs von Versuchen in grofsem Mafsstabe theilen Leplay und Cuisinier mit, dafs der gebrauchten Knochenkohle auf nassem Wege ihre volle Wirksamkeit wiedergegeben werden könne, und zwar für

(1) Dingl. pol. J. CLXIII, 215. — (2) Daselbst CLXVI, 375. — (3) Daselbst CLXV, 289. — (4) Compt. rend. LIV, 270; Instit. 1862, 60; J. pharm. [3] XLI, 210; Rép. chim. appliquée IV, 71 mit Bemerkungen von Barreswil; Dingl. pol. J. CLXIV, 60.

stickstoffhaltige Substanzen durch Ausdämpfen auf dem Filter, für Alkalien und Salze durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser, für Farbstoffe durch kochende alkalische Aetzlauge. Sie geben weiter an, dafs der phosphors. Kalk der Knochenkohle, wenn diese mit einer verdünnten Lösung von saurem phosphors. Kalk übergossen wird, in das Salz PO_5, $2 CaO, HO$ übergehe, welches viel kräftiger absorbirend wirke; ferner, dafs der basisch-phosphors. Kalk (PO_5, $3 CaO$), in den Säften selbst gefällt, in derselben Weise wie Eiweifs oder Blut, aber mit ungleich günstigerem Erfolg angewandt werden könne. — Dammer (1) und C. Stammer (2) haben diese Angaben besprochen. — J. Renner (3) hat die von Pelouze zuerst empfohlene Methode, der Kohle Farbstoffe und andere organische Substanzen durch Auskochen mit Aetzlauge zu entziehen, um die Gährung und das Glühen derselben zu umgehen, geprüft und gefunden, dafs nur bei unverhältnifsmäfsig grofsem Aufwand von Natron ein genügendes Resultat erreicht werden kann. Derselbe hat ferner Seine eigenen Erfahrungen und Ansichten bezüglich dieses Gegenstandes mitgetheilt.

W. Stein (4) hat Versuche über den Gewichtsverlust der Gerste bei der Verwandlung in Malz ausgeführt und eine Methode zur annähernden Bestimmung des spec. Gew. der Gerste und des Malzes beschrieben. Die Körner werden hiernach in verdünnte Kochsalzlösung gebracht, so viel Weingeist zugesetzt, dafs die eine Hälfte derselben schwimmt, die andere zu Boden sinkt, und hierauf das spec. Gew. der Flüssigkeit, als dem mittleren der Körner bei der gegebenen Temperatur gleich, mittelst des Aräometers bestimmt. Malz.

(1) Dingl. pol. J. CLXIII, 386. — (2) Daselbst CLXIV, 63. — (3) Daselbst CLXVI, 291. — (4) Aus polytechn. Centralbl. 1862, 1 in Dingl. pol. J. CLXIV, 221; Chem. Centr. 1862, 394.

Bier. C. G. Reischauer (1) fand das Verhältnifs zwischen Zucker und Dextrin, die Summe beider gleich 100 gesetzt, in Münchener Bierwürze wie 44,92 Z. : 55,08 D.; im fertigen Bier dagegen wie 61,61 Z. : 38,39 D., wobei der dem Alkoholgehalte des Biers entsprechende Zucker, nach der Gay-Lussac'schen Gährungsgleichung berechnet, inbegriffen ist. Setzt man die bis zum Maischen einschliefslich gebildete Zuckermenge = 1, so beträgt die nach dem Brauen vorhandene 1,4 und es entsteht hiernach fast $^1/_3$ des Zuckers (Alkohols) erst während der Gährung aus dem Dextrin.

G. Weifsenborn (2) fand in (bairischem?) Bierextract 1,621 pC. Stickstoff, entsprechend 10,45 pC. Albumin (den Stickstoffgehalt des Albumins = 15,5 pC. angenommen). Eine bairische Maafs Bier (1116 CC.) mit einem mittleren Extractgehalt von 6 pC. enthält hiernach 7 Grm., Salvatorbier mit 7 pC. Extract 8,12 Grm. Albumin. Münchener Bierwürze ergab 12,5 pC. Extract (bei 120° getrocknet), wovon 100 Th. 1,30 Th. Stickstoff enthielten. Weifsenborn giebt noch an, dafs Weingeist aus dem Bierextract nur einen Theil der stickstoffhaltigen Bestandtheile aufnimmt. — Dafs im Bier nur Spuren von Ammoniaksalzen enthalten sind, hat A. Vogel (3) bestätigt.

Wein. J. J. Pohl (4) ist bei Untersuchungen über die Weingährung zu dem Ergebnifs gelangt, dafs 1) die passendste Gährung zur Erzeuguug haltbarer und bouquetreicher Weine eine zwischen 8 bis 15° geleitete Untergährung ist; 2) dafs nach der zweiten oder stillen Gährung der junge Wein nur noch Spuren (höchstens 0,26 pC.) von Traubenzucker enthält und somit als völlig vergohren zu betrachten ist; 3) dafs der süfsliche Geschmack nicht aus-

(1) Dingl. pol. J. CLXV, 451. — (2) Aus Buchner's N. Repert. X, 509 in Chem. Centr. 1862, 230. — (3) N. Jahrb. Pharm. XVIII, 200. — (4) Dingl. pol. J. CLXIV, 134; Chem. Centr. 1862, 308.

bruchartiger oder absichtlich gezuckerter Weine nur von Glycerin herrührt; und 4) dafs bei der sogenannten Lagergährung keine eigentlichen Gährungsphänomene auftreten. Bezüglich der weiteren Ausführung verweisen wir auf die Abhandluug. Wein.

Béchamp (1) fand als constanten Bestandtheil junger und alter französischer Weine Zucker und eine dextrinähnliche, optisch-active (rechtsdrehende), durch Schwefelsäure in Zucker überführbare Substanz. Rothe Weine (des Hérault Departements) ergaben auf 1 Liter selten weniger als 21 Grm. nichtflüchtiger organischer Substanz, meistens 22 bis 25 Grm., geringe Weine oder solche von jungen Stöcken noch 18 bis 19 Grm. Zur Ermittelung von Verfälschungen der Weine empfiehlt Béchamp hiernach, 5 bis 10 CC. derselben in einer gewogenen Schale im Wasserbade zu verdampfen, die Menge des Extractes nach dem Trocknen bei 100 bis 120°, und durch Einäschern desselben die der organischen Snbstauz und der anorganischen Salze zu bestimmen. — Bezüglich des Verderbens der Weine fand Béchamp, dafs dieser Vorgaug ohne Gasentwickelung stattfindet, dafs der Zucker und die dextrinähnliche Substanz verschwinden, der Extractgehalt sich jedoch nicht ändert, da der Zucker in Milchsäure übergeht und dafs der Kaligehalt zunimmt, insofern die Weinsteinkrusten der Fässer sich unter Zersetzung der Weinsäure allmälig lösen. Béchamp hat ferner in verdorbenen Weinen neben Essigsäure und Milchsäure Propionsäure nachgewiesen (40 Liter ergaben 10 Grm. Säure, constant bei 140° siedend und durch die Darstellung von Chlorpropionyl und Propionsäureäther weiter identificirt) und leitet dieselbe von dem Glycerin ab.

(1) Compt. rend. LIV, 1148; Instit. 1862, 188; J. pharm. [3] XLII. 5; Rép. chim. appliquée IV, 283 mit Bemerkungen von Barreswil: Dingl. pol. J. CLXVI, 150; Chem. Centr. 1862, 944.

Wein. J. Nicklès (1) erklärt dagegen die Bildung der Propion- (oder der isomeren Butteressig-)säure und das Verschwinden der Weinsäure aus der Gährung, welcher diese letztere bei dem Verderben des Weins unterliege. — Béchamp (2) hat diese Ansicht von Nicklès bestritten und hervorgehoben, daſs die für die Gährung der Weinsäure erforderlichen (bis jetzt bekannten) Bedingungen im Weine nicht gegeben sind und dieselbe überdies, wenn sie eintritt, nicht Propionsäure von constantem Siedepunkt liefert.

Auch Glénard (3) hat die Abwesenheit der Weinsäure und weins. Salze im verdorbenen Wein constatirt. Zur Nachweisung freier Weinsäure im Wein empfiehlt Derselbe, einige Deciliter des Weins zu verdampfen, den Rückstand mit 95 pC. Alkohol zu erschöpfen und die wässerige Lösung des alkoholischen Extractes mit essigs. Kali zu prüfen.

Die Anwendung von saurem schwefligs. Kalk zum Conserviren gegohrener Getränke wurde H. Medlock (4) patentirt.

Tabak. Wittstein (5) fand in sechs verschiedenen Sorten Pfälzer Tabaks, über welche Näheres nicht angegeben ist, für je 1000 Th. :

	I	II	III	IV	V	VI
Nicotin	15,404	15,770	18,584	18,584	21,775	26,205
Ammoniak*)	6,221	6,310	10,340	5,715	10,605	12,548

*) Im Original findet sich „Ammoniak (Ammoniumoxyd)"; die Summe der beiden Bestandtheile ist jedoch als die der flüchtigen Basen aufgeführt.

Bezüglich der angewandten Methode vgl. S. 625.

(1) Compt. rend. LIV, 1219; Instit. 1862, 198; J. pharm. [3] XLII, 90; Dingl. pol. J. CLXVI, 152; Chem. Centr. 1862, 944. — (2) Rép. chim. appliquée V, 189. — (3) J. pharm. [3] XLII, 25. — (4) Aus Repertory of Patent-Inventions 1862, Febr. 134, in Dingl. pol. J. CLXIII, 393; J. pharm. [3] XLII, 175 mit Bemerkungen von Nicklès. — (5) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 351.

M. Petzholdt (1) hat als weiteren Beitrag zur Kenntniſs der Torfmoore die Untersuchung eines Wiesenmoores aus der Gegend von Dorpat und eine erneute des Hochmoores von Awandus (2) in Esthland mitgetheilt. Da allgemeinere Resultate sich dabei nicht ergeben haben, so können wir nur auf die Abhandlung hinweisen. Brennstoffe.

C. Hodgson (3) bespricht in einer nur theilweise vorliegenden Abhandlung die Eigenschaften des Torfes, welche bei dessen Gewinnung und Verwendung wesentlich in Betracht kommen.

De Commines de Marsilly (4) erhielt aus fetten und halbfetten Steinkohlen durch Extraction mit Chloroform eine kleine Menge öliger, nicht weiter untersuchter Substanzen; magere Steinkohle gab an Chloroform nichts ab.

Um Coaks zur metallurgischen Verwendung eben so geeignet zu machen wie Holzkohle, empfiehlt E. Kopp (5), dieselben zur Entfernung der Schwefelmetalle und phosphors. Salze noch glühend in verdünnte Salzsäure, wie sie in Sodafabriken im zweiten Condensationsthurm erhalten wird, zu bringen, auszuwaschen und mit einigen Tausendtheilen schwefelsäurefreien kohlens. Natrons zu imprägniren oder sie in demselben Verhältniſs mit Kryolith zu versetzen. Die versuchsweise Anwendung so gereinigter Coaks beim Schmelzen von Roheisen und Stahl ergab ein günstiges Resultat.

Faraday (6) berichtet über einen von Siemens construirten Gasofen, der bei verhältniſsmäſsig geringem

(1) Aus Archiv für die Naturkunde Liv-, Esth- und Kurlands III, 75 in Arch. Pharm. [2] CIX, 227; J. pr. Chem. LXXXVI, 471. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 925. — (3) Chem. News VI, 161. — (4) Compt. rend. LV, 109; Ann. chim. phys. [3] LXVI, 167; Dingl. pol. J. CLXVII, 23; vgl. auch Jahresber. f. 1860, 477 und Handwörterb. der Chemie VIII, 245. — (5) Rép. chim. appliquée IV, 454. — (6) Instit. 1862, 338; Sill. Am. J. [2] XXXIV, 277 u. 280, wo B. Silliman d. j. an Seine Beschreibung des (nach Ihm) fast identischen Ofens von M. Thomson erinnert; vgl. Jahresber. f. 1860, 710.

Brennstoffe. Verbrauch von Brennmaterial die höchsten Temperaturen für Operationen im gröfsten Mafsstabe liefert. So weit die nicht durch Abbildung erläuterte Beschreibung das Verständnifs gestattet, wird durch Verbrennen von feuchter Steinkohle unter beschränktem Luftzutritt ein Gemenge von sehr heifsen brennbaren Gasen und Stickstoff erzeugt und durch Canäle zu dem eigentlichen Ofen geleitet, worin es mit zugeführter erhitzter Luft zusammentrifft und sich entzündet. Die Verbrennungsproducte geben beim Durchgange durch ein System von gemauerten Kammern (Regeneratoren, zum späteren Erhitzen der Luft bestimmt) ihre Wärme so vollständig ab, dafs im Schornstein die Temperatur nicht über 150° C. steigt. Angewandt wurde diese Einrichtung bereits beim Eisenpuddeln, zur Destillation des Zinks, bei Schmelzöfen und unter anderen bei einem Glasofen von 28′ Länge auf 14′ Breite, mit 8 Töpfen, deren jeder fast 2 Tonnen Glassatz enthielt. — Schinz (1) hat, anknüpfend an eine Schrift von Williams über die Verbrennung der Steinkohle, die Bedingungen erörtert, unter denen bei der Heizung mit Steinkohlen der gröfste Wärmeeffect erreicht wird.

Leuchtstoffe. Destillation der Fette. E. F. Hughes (2) wurden (im Jahre 1860) Verbesserungen in der Verseifung und Destillation der Fette in England patentirt.

Paraffin und Kohlenwasserstoffe zur Beleuchtung. Die Darstellung von Mineralölen und Paraffin durch Destillation verschiedenen Rohmaterials hat Dullo (3) und die Verarbeitung des bituminösen Torfs der Lews-Insel (Hebriden) zu demselben Zwecke B. H. Paul (4) beschrieben. Church (5) hat über die aus dem Albertit gewonnenen Oele

(1) Dingl. pol. J. CLXVI, 38. — (2) Aus Lond. Journ. of arts 1861, Sept., 145 in Dingl. pol. J. CLXIII, 67. — (3) Aus Dessen Schrift : Die Torfverwerthungen in Europa durch polytechn. Centralbl. 1862, 467 in Chem. Centr. 1862, 252, 265. — (4) Chem. News VI, 221, 243. — (5) Chem. News VI, 122; Rép. chim. appliquée IV, 419.

(Siedep. 170° bis über 330°) berichtet und Perutz (1) über Wiedergewinnung und Benutzung der bei der Reinigung von Mineralölen angewandten Säuren und alkalischen Laugen Mittheilung gemacht.

Die Bildungsweise des Erdöls ist von Sterry Hunt (2), das Vorkommen desselben in Nordamerika, seine Gewinnung und Eigenschaften von Gauldrée Boileau (3) und E. Kopp (4) besprochen worden. — Marx (5) hat Versuche über die Entzündlichkeit des rectificirten amerikanischen Erdöls (es ist weniger leicht entzündlich als Schieferöl) und über dessen Eigenschaften als Leuchtmaterial mitgetheilt.

E. C. C. Stanford (6) hat über die Destillationsproducte von *Zostera marina* und mehreren Tangen berichtet und de Commines de Marsilly (7) einige Torfe bezüglich ihres Verhaltens bei der trockenen Destillation untersucht und die Gewinnung von Leuchtgas aus Torf im Allgemeinen besprochen. Derselbe kam bei Versuchen über Darstellung von Leuchtgas aus Steinkohle (8) zu dem Ergebnifs, dafs frisch aus der Grube geförderte Kohle und rasche Destillation die gröfste Ausbeute an leuchtenden Gasen liefert, und dafs der Wasserstoffgehalt des Gases bei längerem Aufbewahren über Wasser zunimmt. — Ueber die Darstellung von Leuchtgas aus den schweren Oelen des Steinkohlentheers (9), sowie über Darstellung und einige Eigenschaften des Petroleumgases (10) (erhalten durch gleichzeitige Zersetzung von Erdöl und Leuchtgas.

(1) Dingl. pol. J. CLXIII, 65; Chem. Centr. 1862, 116. — (2) Chem. News VI, 5, 16. — (3) Ann. min. [6] II, 95. — (4) Rép. chim. appliquée IV, 408. — (5) Aus Würtemberg. Gewerbeblatt 1862, Nr. 45 in Dingl. pol. J. CLXVI, 348. — (6) In der S. 661 angef. Abhandl. — (7) Compt. rend. LV, 323; Dingl. pol. J. CLXVI, 231. — (8) Compt. rend. LIV, 1275; J. pr. Chem. LXXXVIII, 85; Dingl. pol. J. CLXV, 266. — (9) Aus Le Technologiste 1861, Déc., 145 durch polytechn. Centralbl. 1862, 479 in Dingl. pol. J. CLXIV, 303. — (10) Chem. News VI, 289; Ann. min. [6] II, 121.

Leuchtgas. Wasser in Coaks enthaltenden Retorten) liegen Mittheilungen vor. — Einen Apparat zur Darstellung von solchem sogenannten Hydrocarbongas (unter Benutzung von Pech, Theer u. dergl.) haben Schäffer und Walcker (1) beschrieben. — Versuche über die Vermehrung der Leuchtkraft des Leuchtgases durch Benzoldampf hat F. Raspe (2) ausgeführt.

Zur Abscheidung des Schwefelkohlenstoffs läfst A. Smith (3) das wie gewöhnlich durch Kalkhydrat und Metalloxyde gereinigte Leuchtgas über Sägespähne streichen, die mit einer alkalischen Lösung von Bleioxyd (500 Grm. Bleiglätte werden mit 1 Liter Natronlauge von 1,25 spec. Gew. digerirt) imprägnirt sind. So gereinigtes Gas enthält nach Smith keinen Schwefel mehr. Der Inhalt des Reinigungsapparates soll der Luft ausgesetzt werden, um das gebildete Schwefelblei zu oxydiren und dann nach Zusatz von frischer Aetzlauge wiederholt zu demselben Zwecke dienen. Das Verfahren wurde 1861 in England patentirt.

Bowditch (4) hat weitere Belege für die Richtigkeit Seiner Ansicht (5) mitgetheilt, dafs der Schwefelgehalt

(1) Dingl. pol. J. CLXIII, 148. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. I, 93. — (3) Aus Repertory of Patent-Inventions 1862, 410 durch polytechn. Centralbl. 1862, 1025 in Dingl. pol. J. CLXV, 395; Chem. Centr. 1863, 416; Rép. chim. appliquée IV, 426. — (4) Lond. R. Soc. Proc. XII, 185. Wir führen hier noch an, dafs Bowditch (bei Versuchen über das Verhalten von Schwefelkohlenstoff zu Metalloxyden) durch längere Digestion von trockenem Kalkhydrat mit wenig Schwefelkohlenstoff bei Luftabschlufs und schliefslichem Zusatz von Wasser rubinrothe, in Wasser leicht lösliche Krystalle erhielt, deren wässerige Lösung mit Barytwasser zinnoberrothe, nach dem Waschen und Trocknen ziegelrothe, mit Blei- und Silbersalzen braune Niederschläge gab. Krystalle konnten aus der Lösung nicht mehr erhalten werden. Auch andere Metalloxyde gaben bei directer Einwirkung von Schwefelkohlenstoff Verbindungen, welche Bowditch (wie auch die Kalkverbindung) als von den Sulfocarbonaten verschieden betrachtet. Genauere Angaben und Analysen fehlen. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 929.

des gereinigten Kohlengases gewöhnlich nicht als freier Schwefelkohlenstoff darin enthalten ist. Leuchtgas.

Frankland (1) ist bei der Untersuchung der Bedingungen, unter welchen die Entzündung eines Gemenges von Leuchtgas und Luft stattfindet, zu folgenden Resultaten gelangt. Von den normalen Bestandtheilen des Leuchtgases hat Wasserstoff die niedrigste, bei Rothglühhitze liegende Entzündungstemperatur, Kohlenoxyd, ölbildendes Gas und Grubengas in steigender Linie eine höhere; Wasserstoff und Kohlenoxyd werden durch Funken (aus Stahl und Stein), Grubengas erst bei Weifsglühhitze entzündet. Für reinen Schwefelkohlenstoffdampf liegt die Entzündungstemperatur bei 149°, für Kohlenoxydgas, welches 3 pC. Schwefelkohlenstoff enthält, ungefähr bei 210°, und für Wasserstoff von demselben Gehalt etwa bei 215°. Auf ölbildendes Gas zeigt dagegen Schwefelkohlenstoff diesen, die Entzündlichkeit steigernden Einflufs nicht; Spuren von ölbildendem Gas (0,1 pC.) heben vielmehr die durch Schwefelkohlenstoffdampf veranlafste Leichtentzündlichkeit eines Gasgemenges wieder vollständig auf. Leuchtgas erfordert wie Kohlenoxydgas helle Rothglühhitze zur Entzündung, eine viel niedrigere Temperatur demnach, als Grubengas; es erklärt sich hieraus, dafs ein Gemenge von Leuchtgas und Luft durch Funken aus Stahl und Stein in Brand geräth, während dies bei der explosiven Mischung der Kohlengruben nicht der Fall ist und dafs die Davy'sche Sicherheitslampe, um in einem Gemenge von Leuchtgas und Luft noch zuverlässig zu sein, mit einem sehr dichten Drahtgewebe versehen sein mufs und eine vorsichtige Handhabung erfordert.

P. Audouin und P. Bérard (2) haben, im Anschlufs an eine von Dumas und Regnault gegebene Instruc-

(1) Chem. News VI, 3; Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 101; Chem. Centr. 1862, 1007; Rép. chim. appliquée, IV, 349. — (2) Ann. chim. phys. [3] LXV, 428.

tion (1) zur Prüfung der Leuchtkraft und Reinheit des Pariser Leuchtgases, Untersuchungen über den Einfluſs der Brenneröffnung auf die Lichtstärke der Gasflamme mitgetheilt. Indem wir auf die umfangreiche Abhandlung verweisen, führen wir von den allgemeineren Resultaten nur an, daſs für gegebenen Brenner und Gas die gröſste Lichtstärke bei schwachem Druck (2 bis 3 Millim.) erhalten wird, und daſs sehr enge Brenneröffnungen die Lichtstärke sowohl wegen der gröſseren Oberfläche der Flamme, als auch und hauptsächlich deſshalb verringern, weil der raschere Ausfluſs des Gases eine Beimischung von Luft veranlaſst und die Leuchtkraft bei einem Gehalte von nur 6 VolumpC. Luft schon auf die Hälfte der ursprünglichen sinkt; bei einem Gehalt von 20 pC. Luft findet keine Lichtentwickelung mehr statt.

Pflanzenfaser, Wolle, Seide. Unterscheidung derselben.

J. Persoz d. J. (2) hat die Beobachtung gemacht, daſs eine Lösung von basischem Chlorzink (durch Kochen von Chlorzink mit Zinkoxyd erhalten) vom spec. Gew. 1,711 Seide bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Contact, in der Wärme aber augenblicklich auflöst und, damit gesättigt, einen klebrigen dickflüssigen Syrup bildet. Im Dialysator hinterläſst diese concentrirte Seidelösung eine zinkhaltige opalisirende Gallerte; die mit salzsäurehaltigem Wasser verdünnte und vorläufig erhitzte dagegen eine zinkfreie, farb- und geschmacklose Flüssigkeit, die beim Verdampfen einen gelben Firniſs giebt. Persoz

(1) Ann. chim. phys. [3] LXV, 488; Rép. chim. appliquée IV, 419. — (2) Compt. rend. LV, 810; Instit. 1862, 389; Rép. chim. appliquée V, 9 mit Bemerkungen von Barreswil; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 737; Chem. Centr. 1863, 165; Chem. News VII, 116; Dingl. pol. J. CLXVII, 299.

empfiehlt zur Unterscheidung von Seide, Wolle und Baumwolle in Stoffen die Seide zuerst durch Chlorzinklösung von der angegebenen Beschaffenheit zu extrahiren, dann die Wolle mit 10 procentiger Natronlauge zu lösen und zuletzt die Cellulose durch ammoniakalische Kupferlösung zu identificiren.

Ozanam (1) fand, dafs Seide sich ebenfalls in ammoniakalischer Kupferlösung, welche er als *Liqueur de Schönbein* bezeichnet, auflöst; nur erfordere sie eine gröfsere Menge des Lösungsmittels und längeren Contact als Cellulose. Geweben läfst sich Baumwolle durch halbstündige Digestion mit der Kupferlösung, Seide durch 24 stündige Behandlung damit entziehen, Wolle wird auch in Wochen nicht angegriffen. Ozanam hofft, dafs die Seidelösung zur Herstellung gegossener Seidenstoffe dienen könne.

Gerberei.

Auf eine Mittheilung von Klemm (2), wie der Saft gerbstoffhaltiger Pflanzentheile, der geistigen Gährung überlassen, eine spirituöse, zum Gerben sehr geeignete Lohe liefere, können wir hier nur hinweisen.

Färberei. Farbstoff aus Nitrobenzol.

F. Laurent und J. Casthelaz (3) wurde für England ein Verfahren zur directen Darstellung eines rothen Farbstoffs (Erythrobenzin) aus Nitrobenzol patentirt. 12 Th. Nitrobenzol werden zu diesem Zwecke mit 24 Th. feiner Eisenfeile und 6 Th. concentrirter Salzsäure 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen, die feste Masse dann zerrieben, mit Wasser ausgezogen und die

(1) Compt. rend. LV, 833; Instit. 1863, 19; Zeitschr. Chem. Pharm. 1863, 95; Dingl. pol. J. CLXVII, 399. — (2) Dingl. pol. J. CLXIII, 456; Rép. chim. appliquée IV, 170. — (3) Aus Repertory of Patent-Inventions Oct. 1862, 339 in Dingl. pol. J. CLVI, 239; Chem. Centr. 1862, 1008.

klare Lösung mit Kochsalz gefällt. Durch nochmaliges Lösen und Fällen wird der Farbstoff gereinigt.

Anilin und Farbstoffe daraus.

Scheurer-Kestner (1) fand, dafs sich nach dem von Roussin (2) für die Darstellung des Naphtylamins gegebenen Verfahren auch Nitrobenzol in Anilin überführen läfst und dafs das erhaltene Gemenge von salzs. Anilin und Zinnchlorür unmittelbar zur Darstellung von Farbstoffen verwendbar ist. Wegen der sehr heftigen Einwirkung kann jedoch die Reduction nur mit kleinen Mengen Nitrobenzol ausgefürht werden.

Anilinroth bildet sich nach einer Beobachtung von F. Fol (3), wenn man zum Sieden erhitztem Anilin eine gewisse Menge gepulverten Indig's zusetzt. Letzterer geht hierbei in Indigweifs über, von welchem sich ein kleiner Theil im Anilin auflöst; an der Luft wird die Mischung bald violett. — Die leichte und gefahrlose Darstellbarkeit von Anilinroth nach Hofmann's Verfahren bei höherem und bei gewöhnlichem Druck haben erneute Versuche (4) aufser Zweifel gestellt.

Nach E. Kopp (5) eignet sich die Gerbsäure wegen der fast vollständigen Unlöslichkeit des gerbs. Rosanilins, um den ganzen Gehalt einer wässerigen (neutralen oder schwachsauren) Lösung von Rosanilin (Anilinroth) in unlöslicher Form abzuscheiden. Aus kalten und verdünnten Lösungen gefällt, erscheint der Niederschlag pulverig und von intensiver Carminfarbe; aus concentrirten und warmen Lösungen fällt er als zähe, pechähnliche rothbraune Masse. Da bei Anwendung von überschüssiger Gerbsäure die Lösung rothgefärbt bleibt, so vermuthet Kopp, dafs in diesem Fall ein löslicheres mehr- (zwei- oder drei-) säuriges

(1) Rép. chim. appliquée IV, 121. — (2) Jahresber. f. 1861, 643. — (3) Rép. chim. appliquée IV, 181. — (4) Aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse XXXII, 503 in Dingl. pol. J. CLXVII, 307; vgl. auch Jahresber. f. 1861, 947. — (5) Rép. chim. appliquée IV, 257; Dingl. pol. J. CLXV, 382; Chem. Centr. 1863, 396; Chem. News VII, 16.

Salz entsteht. Das gerbsaure Rosanilin (es bildet sich auch beim Eintauchen von mit Gerbsäure gebeizten oder bedruckten Stoffen in schwachsaure Lösungen von Anilinroth) löst sich in Alkohol, Holzgeist und Essigsäure mit der intensivsten Carminfarbe, in concentrirten energischen Säuren mit rothgelber, die jedoch auf Zusatz von Wasser, unter theilweiser Fällung des Salzes, wieder in Roth übergeht; durch anhaltendes Kochen mit concentrirten Säuren wird es zersetzt. Alkalische Laugen entfärben es, Neutralisiren mit einer Säure stellt jedoch die Farbe wieder her. — Reibt man gerbs. Rosanilin mit dem 3- bis 4fachen Gewicht Holzgeist zusammen und setzt der carminrothen dicklichen Mischung $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ vom Volum des Holzgeistes an Salpetersäure oder Salzsäure (besser noch mit Salzsäure gesättigten Alkohol) zu, so geht die Farbe der bei fortgesetztem Reiben schnell eintrocknenden Mischung in Violett und zuletzt in Blau über. Durch Mäfsigung des Säurezusatzes läfst sich eine bestimmte Farbennüance festhalten. Da diese violetten und blauen Farbstoffe in Wasser fast unlöslich sind, so lassen sie sich durch Waschen mit Wasser von anhängender Säure befreien; zum Färben werden sie in Alkohol oder Holzgeist gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt.

Farbstoffe aus Anilin.

Zur Darstellung von Anilinviolett löst M. J. Stark (1) 1 Th. Anilin in 1 Th. Salzsäure, setzt der Mischung ein gleiches Gewicht Wasser zu, erhitzt dieselbe mit einer Lösung von 1 Th. Ferridcyankalium in 10 Th. Wasser einige Stunden lang zum Sieden, wascht den aus der erkalteten Mischung abgeschiedenen Farbstoff mit wenig Wasser und laugt ihn mit einer siedenden Lösung von 1 Th. Weinsäure in 2 Th. Wasser aus. Die so erhaltene Lösung dient entweder unmittelbar als Färbebad oder der

(1) Aus Repertory of Patent-Inventions 1861, Dec., 475 in Dingl. pol. J. CLXIII, 451; Chem. Centr. 1862, 308.

Farbstoffe aus Anilin.

Farbstoff wird daraus durch schwach überschüssiges Ammoniak gefällt und in Holzgeist gelöst. Diese purpurfarbene Lösung oder den darin enthaltenen Farbstoff nennt Stark Tyralin. — E. Ch. Nicholson (1) erhält eine zum Färben geeignete Lösung von Anilinviolett durch vorsichtiges Erhitzen von Anilinroth auf 200° bis 215°, wobei dasselbe unter Entwickelung von Ammoniak halbflüssig und dunkel wird, Ausziehen der erkalteten Masse mit Essigsäure (dem Gewicht nach eben so viel als Anilinroth angewandt wurde) und Verdünnen der essigs. Lösung mit Weingeist. Beide Verfahrungsweisen wurden für England patentirt. — A. Schlumberger (2) hat über die Darstellung des Anilinvioletts in grofsem Mafsstabe mittelst zweifach-chroms. Kali's berichtet.

Die Darstellung von Anilinblau durch 5 bis 6stündiges Erhitzen von Anilin mit seinem gleichen Gewicht Anilinroth auf 165°, wiederholtes Auskochen der entstandenen violetten Substanz mit einer Mischung von 1 Th. käuflicher Salzsäure und 10 Th. Wasser, bis der Rückstand rein blau erscheint und Waschen mit kochendem Wasser wurde C. A. Girard und de Laire (3) in England (1861) patentirt. Bei kürzerer Behandlung mit der Säuremischung bleibt der Farbstoff violett; in die salzs. Lösung gehen Anilin und Anilinroth über und können daraus wiedergewonnen werden.

Bezüglich eines von G. Schnitzer (4) beschriebenen Verfahrens zur Werthbestimmung der Anilinfarben (das Färbevermögen verschiedener Proben von gleichem Geld-

(1) Aus Lond. Journ. of arts 1862, Sept., 136 in Dingl. pol. J. CLXVI, 238. — (2) Aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse 1862, XXXII, 126 in Dingl. pol. J. CLXIV, 206; Chem. Centr. 1862, 337; Rép. chim. appliquée IV, 274. — (4) Aus Repertory of Patent-Inventions 1861, Nov., 384 in Dingl. pol. J. CLXII, 297. — (4) Dingl. pol. J. CLXV, 56; Chem. Centr. 1863, 360.

werth wird verglichen) müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Farbstoffe aus Anilin.

Nach Carey Lea (1) giebt Binitronaphtalin in sehr kleiner Menge zu einer kochenden Lösung von Zinnchlorür in Kalilauge gesetzt, nach kurzem Stehen eine klare blauschwarze Flüssigkeit, deren Farbe beim Eingiefsen in vieles Wasser in tiefes Purpurroth übergeht. Wolle und Seide lassen sich durch Eintauchen in die blaue alkalische Lösung und Auswaschen mit Wasser roth färben; die Farbe ist jedoch im Sonnenlichte vergänglich. Bei gröfserem Verhältnifs des Binitronaphtalins zum Zinnchlorür als 1 : 200 nimmt die Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser eine lila- bis schmutzig-olivengrüne Farbe an. Uebrigens zersetzt sich auch die blaue Flüssigkeit nach wenigen Stunden und giebt eine trübe braune Mischung. — Z. Roussin (2) hat die Priorität dieser Beobachtung für sich reclamirt.

Farbstoffe aus Phenylalkohol.

Perra (3) fand es zur Darstellung der Pikrinsäure in grofsem Mafsstabe vortheilhaft, reinen, nach dem Verfahren von Laurent dargestellten krystallisirten Phenylalkohol anzuwenden, und erhielt aus 100 Th. desselben durchschnittlich 90 Th., zuweilen bis 110 Th. Pikrinsäure. Perra's weitere Angabe, dafs hierzu auf 100 Th. Phenylalkohol nur 6 Th. Salpetersäure von 36° Baumé erforderlich seien, beruht dagegen offenbar auf einem Irrthum.

Ein neuer gelber Farbstoff kann nach F. Fol (4) auf folgendem Wege erhalten werden. Man erhitzt 5 Th. Phenylalkohol oder auch „Kressylalkohol oder analoge Substanzen" mit 3 Th. trockener Arsensäure unter öfterem

(1) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 229; J. pr. Chem LXXVIII, 190; Rép. chim. appliquée IV, 185. — (2) Rép. chim. appliquée IV, 278; vgl. Jahresber. f. 1861, 954. — (3) Aus Bull. de la soc. d'encourag. 1862, Mai, 265 in Dingl. pol. J. CLXV, 386; Chem. Centr. 1863, 222; Rép. chim. appliquée IV, 277; Chem. News VIII, 138. — (4) Rép. chim. appliquée IV, 179; Chem. News VI, 85; Chem. Centr. 1863, 318.

Farbstoffe aus Phenylalkohol.

Umrühren, zuerst während 12 Stunden auf 100°, dann noch 6 Stunden oder überhaupt so lange Einwirkung wahrgenommen wird, auf 125°, löst die homogene dunkle Masse in 10 Th. kochender Essigsäure, laugt den Rückstand noch mit 2 Th. Essigsäure aus und fällt aus dem durch ein Tuch filtrirten und mit 12 Th. Wasser verdünnten Auszug durch Sättigen mit Chlornatrium den Farbstoff. Gereinigt wird derselbe entweder durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Chlornatrium, oder besser indem man ihn mit Wasser und seinem doppelten Gewichte frisch gefällten kohlens. Baryts erhitzt, aus dem Filtrat (dem Barytsalz) den Baryt durch Schwefelsäure abscheidet und hierauf den Farbstoff durch Chlornatrium ausfällt. Getrocknet erscheint er in braunrothen glänzenden Blättchen, löst sich in kaltem Wasser, jedoch weniger als in heifsem; aus der heifsen Lösung setzt er sich in Schuppen ab. In Benzol löst er sich nicht, leicht dagegen in Alkohol, Holzgeist und Aether; alle diese Lösungen zeigen eine gelbe, der der Pikrinsäure ähnliche Farbe. Säuren nehmen ihn ohne Veränderung, Alkalien und alkalische Erden sowie die kohlens. Salze derselben unter Bildung rothgefärbter (bis jetzt nur in Lösung bekannter) Salze auf. Wolle und Seide lassen sich mit der gelben Lösung des Farbstoffs, wie mit der rothen seiner Salze ohne Anwendung von Beizen färben. — Fol hat diesen Körper, den Er von dem von Kolbe und Schmitt beschriebenen (1) für verschieden hält, Xanthophenylsäure genannt und genauere Untersuchungen desselben versprochen.

Guinon-Marnas und Bonnet (2) benutzen die von Kolbe und Schmitt (3) für Kreosot beschriebene Reaction zur Darstellung eines rothen Farbstoffs, welchen Sie Paeonin nennen. Sie lösen die harzige Masse (*Péonine*

(1) Jahresber. f. 1861, 711. — (2) Rép. chim. appliquée IV, 450; Dingl. pol. J. CLXVII, 390. — (3) Jahresber. f. 1861, 711.

instable), welche durch Erhitzen von 10 Th. Phenylalkohol mit 4 bis 8 Th. Oxalsäure und 3 bis 6 Th. Schwefelsäure erhalten wird, nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser durch 3stündiges Erhitzen auf 150° mit dem $2^1/_2$fachen Gewichte Ammoniakflüssigkeit in einem geschlossenen Metallgefäfse auf und scheiden aus dieser Lösung in einer nicht näher angegebenen Weise den Farbstoff in fester Form ab. Nach dieser Behandlung widersteht derselbe der Einwirkung von Säuren (*Péonine stable*). — Guinon-Marnas und Bonnet stellen weiter aus diesem Paeonin durch mehrstündiges Erhitzen von 5 Th. desselben mit 6 bis 8 Th. Anilin einen blauen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Holzgeist löslichen Farbstoff (Azulin) dar, über welchen nähere Angaben fehlen. Beide Verfahrungsweisen wurden den Genannten in Frankreich und ähnliche oder mit den beschriebenen identische Färbstoffe für Deutschland Th. Würtz (1) als Corallin und Azurin patentirt. Farbstoffe aus Phenylalkohol.

P. Monnet (2) findet, mit Bezugnahme auf die Angaben von Berthelot (3) und Béchamp (4) über das Verhalten von phenyls. Ammoniak oder phenylsäurehaltigem Anilin zu Chlorkalk, dafs in einer sehr verdünnten Mischung von schwefels. Anilin und Chlorkalk ein blauer Farbstoff entstehe, der von Seide sehr rasch aufgenommen werde. Die Farbe ist aber sehr veränderlich. Die blaugefärbte und rasch getrocknete Seide giebt an Benzol nichts ab; einige Stunden der Luft ausgesetzt wird sie blafs violett und Benzol zieht dann eine braune Substanz aus, während die Seide lebhaft und rein violett gefärbt bleibt. Die durch Eisenchlorid in einer verdünnten Lösung von Phenylschwefelsäure entstehende violette Farbe

(1) Dingl. pol. J. CLXVII, 318. — (2) Aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse 1861, Oct., 464 in Rép. chim. appliquée IV, 7; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 122; Chem. Centralbl. 1862, 109; Dingl. pol. J. CLXIII, 452. — (3) Jahresber. f. 1859, 755. — (4) Jahresber. f. 1860, 784.

Farbstoffe aus Phenylalkohol. läfst sich auf Geweben nicht fixiren. Bei längerer Einwirkung von Stickoxyd auf Phenylschwefelsäure färbt sich die kalte Lösung, je nach der Concentration, roth, violett und dann blau. Diese Farben sind aber nur bei Gegenwart starker Säuren beständig; durch Wasser gehen sie in opalisirendes Gelb und durch Ammoniak in schönes Grünblau über. Erhitzt man 15 Th. Jodamyl mit 25 Th. Phenylschwefelsäure auf 130°, so entwickelt sich reichlich Jod, und es bleibt nach längerem Kochen ein orangegelber, durch Säuren lebhaft gelb werdender Syrup. Verdünnte Alkalien erzeugen damit sogleich einen schönen rothen Farbstoff, der mit der Rosolsäure viele Aehnlichkeit hat.

Indigo. A. Leonhardt (1) wurde (Decbr. 1860) in England ein Verfahren zur Reduction des Indigo's durch Metalle patentirt, wonach in eine bis zum Sieden erhitzte Mischung von 30 Th. zerriebenem Indigo mit 100 Th. Wasser 9 Th. feinzertheiltes Zinn mit 20 Th. Aetznatron eingetragen und das Ganze bis sur Entfärbung gekocht wird. Statt des Zinns können auch andere Metalle, wie Zink (9 Th.), Eisen (7 Th.), Blei (30 Th.), Arsen (7 Th.), Antimon (10 Th.) angewandt werden; auch läfst sich das Natron durch Aetzkalk ersetzen, aber nur bei Anwendung von Zinn.

Orseillepurpur. Ueber den französischen Purpur, einen aus Orseilleflechten dargestellten, von der Orseille selbst durch Aechtheit und Beständigkeit gegen Säuren verschiedenen violetten Farbstoff und dessen Unterscheidung von dem sehr ähnlichen Anilinviolett hat Heeren (2) berichtet.

Mineralfarben. M. Plessy (3) hat über ein neues Chromgrün, durch

(1) Aus Repertory of Patent-Inventions 1861, 147 in Dingl. pol. J. CLXII, 282. — (2) Aus Mittheilungen des Hannöver'schen Gewerbevereins 1861, 147 in Dingl. pol. J. CLXI, 456. — (3) Rép. chim. appliquée IV, 458; Dingl. pol. J. CLXVII, 397; vgl. auch Jahresber. f. 1859, 762; f. 1861, 960.

Einwirkung von Zucker auf eine Lösung von zweifach-chroms. Kali und saurem phosphors. Kalk zu erhalten, Mittheilung gemacht. Mineral-farben.

Grünen Zinnober (ein Gemenge von Berlinerblau und chroms. Bleioxyd) stellt A. Vogel (1) auf die Weise dar, dafs Er eine Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure mit einer wässerigen Lösung von chroms. Kali mischt und mit essigs. Bleioxyd ausfällt.

Åkermann fand, wie L. Svanberg (2) mittheilt, in dem aus Antimonchlorid durch unterschwefligs. Natron gefällten Antimonzinnober, dessen Farbe je nach dem Vorwalten der einen oder der anderen Substanz und der heifsen oder kalten Fällung sehr wechselt, immer einen Gehalt an basischem Autimonchlorid und freiem Schwefel. Wird ersteres durch kalte Salzsäure und der Schwefel durch Terpentinöl extrahirt, so bleibt in allen Fällen reines Dreifach-Schwefelantimon zurück.

Ueber die Bereitung des Zinnobers mittelst Mehrfach-Schwefelammonium hat Gautier-Bouchard (3) Mittheilung gemacht.

(1) N. Jahrb. Pharm. XVIII, 137; J. pharm. [3] XLII, 350; Chem. Centr. 1863, 270. — (2) Aus Oefvers. of Acad. Forh. 1861, 235 in J. pr. Chem. LXXXVI, 57; Chem. Centr. 1862, 671; J. pharm. [3] XLII, 174; Rép. chim. pure V, 12. — (3) Rép. chim. appliquée IV, 273.



Mineralogie.

Allgemeines. Circularpolarisation.

G. Jenzsch (1) veröffentlicht vorläufig die Resultate seiner Untersuchungen über Circularpolarisation des Quarzes, welche Erscheinung Er an, aus Apatit gefertigten Präparaten durch besondere Art der Zusammenfügung dieser, künstlich und nach Belieben rechts- oder linksdrehend hervorrief. Bezüglich des Ausführlicheren verweist Jenzsch auf Seine später erscheinende gröſsere Abhandlung.

Asterismus.

An papierdicken Glimmerplatten von South Burgeſs in Canada beobachtete Vogel nach G. Rose's (2) Mittheilungen einen ausgezeichneten, 2mal sechsstrahligen Asterismus. Rose zeigt, daſs diese beim Glimmer nicht häufig zu beobachtende Erscheinung von einer Gitterbildung herrühre, die von, den Spaltungsrichtungen parallel eingelagerten, sich unter 120° und 60°, öfters auch unter 150° schneidenden, mikroscopischen Prismen einer fremden Substanz (die an Cyanit erinnere) erzeugt würde. Auf Grund dieser Einsicht machte G. Rose am Meteoreisen von Braunau, welches von mit den Würfelkanten parallelen Kryställchen durchwachsen ist, den Versuch, an ihm

(1) Zur Theorie des Quarzes, mit besonderer Berücksichtigung der Circularpolarisation, Erfurt 1861. — (2) Berl. Acad. Ber. 1862, 614; Pogg. Ann. CXVII, 632; Jahrb. Min. 1863, 91.

durch Anätzen einer polirten Fläche und Abgiefsen der Oberfläche mittelst Hausenblase, einen vierstrahligen Asterismus herzustellen. Das Eisen zeigte diesen sowohl im reflectirten, wie der Hausenblasenabgufs im durchfallenden Lichte. Rose bemerkt, dafs im Allgemeinen derartige Beimengungen, welche hier den Asterismus bedingten, so wenig Masse hätten, dafs sie die Richtigkeit der Resultate chemischer Analysen nur wenig beeinträchtigen.

Fr. Scharff (1) hat seine Beobachtungen über Bauweise und Wachsthum von Krystallen an unvollkommen entwickelten Individuen des Kalkspaths (Rhomboëder und Skalenoëder) fortgesetzt (2). Unvollkommene Krystallisation.

E. Söchting (3) hat eine Zusammenstellung der Ihm bekannt gewordenen Fälle des Zusammenvorkommens von Glimmer mit anderen Mineralien gegeben; ebenso eine Zusammenstellung der Einschlüsse in den Krystallen russischer Mineralien. Einschlüsse in Mineralien und Zusammenvorkommen derselben.

Nach Barbot de Marny (4) kommen in den Goldseifen Perwo-Wtoriginsk (Bergdistrict Kuschwa) kleine, ganz mit Kupferlasur durchwachsene Stücke gediegenen Goldes vor.

M. Braun (5) legte der Versammlung des naturhistorischen Vereins der preufs. Rheinlande und Westphalens (13. Oct. 1862) Flufsspathkrystalle mit eingeschlossenen Wassertropfen von Allinheads in Northumberland vor; Wappler (6) dem Bergmännischen Verein zu Freiberg einen Quarzkrystall von Ehrenfriedersdorf mit eingeschlossenen Krystallen von Arsenkies.

(1) Jahrb. Min. 1862, 684. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 965. — (3) Aus den Verhandl. der min. Gesellsch. zu St. Petersburg 1859-1860, besonderer Abdruck, Petersb. 1862. — (4) Verhandl. der k. Gesellsch. f. d. gesammte Mineralogie zu Petersburg 1862, 82. — (5) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. u. Westphalens 1862, I, 86. — (6) Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1862, 74.

Einschlüsse in Mineralien und Zusammenvorkommen derselben.

Bemerkungen über die in einigen als Edelsteine angesehenen Silicaten vorkommenden und als Farbstoffe wirkenden Kohlenwasserstoffe gab J. Schneider (1).

Gelegentlich einer Darlegung des Vorkommens der Eisenerze von Arendal, Näs und Kragerö geben Th. Kjerulf und Tellef Dahll (2) eine Zusammenstellung der Mineralien von Arendal, Tvedestrand, Kragerö und Langö nach ihrem Zusammenvorkommen geordnet.

G. vom Rath (3) hat das Vorkommen der Perimorphosen in Granat vom Val Maigels (in der südlichen Kette der St. Gotthards-Gipfel) an Ort und Stelle beobachtet und gelangt zu dem Resultate, dafs die grauen Epidot (4) führenden (welchen letzteren von der Cima di Badus Volger (5) für Scapolith hielt) wegen der vollkommenen Beibehaltung der Eigenschaften gleichalteriger frischer Krystallisationen (6) aller ausfüllenden Mineralien *keine* Umwandlungspseudomorphosen seien; dafs Er aber auch ähnliche Bildungen auf derselben Granatlagerstätte, an deren Constitution ein grünlich-brauner Epidot Theil nimmt, für Umwandlungspseudomorphosen halte. Auch bezüglich gewisser Vorkommnisse von Arendal glaubt vom Rath die Annahme einer Pseudomorphose beibehalten zu müssen. Blum (7) meint, dafs auch bei Auerbach an der Bergstrafse sowohl Granatperi- als Pseudomorphosen auftreten.

Schwefel.

Cotta (8) berichtet über einen von Rofsmäfsler erhaltenen, aus Cyclas, Planorbis und Paludina bestehen-

(1) Pogg. Ann. CXVII, 653. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1862, 580, aus einer Abhandl. in Nyt Magazin for Naturvidenskaber, XI. — (3) Zeitschr. d. deutschen geol. Gesellsch. XIV, 430-436; auszugsweise in Verhandl. d. natur-hist. Vereins d. preufs. Rheinl. u. Westphalens 1862, I, 127. — (4) Vgl. bei Epidot. — (5) Vgl. Seine Entwickelungsgesch. d. Min. d. Talkglimmerfamilie, 96. — (6) Wie diefs auch Knop (Jahrb. Min. 1858, 50) hervorhob. — (7) 3. Nachtrag zu „Pseudomorphosen des Mineralreichs", 206. Bezüglich Seiner Ansichten über die pseudomorphe Natur der Schweizer Vorkommnisse vgl. ebendaselbst 14. — (8) Berg- u. Hüttenmännische Zeitung 1862, 270.

den, von Libros (Prov. Teruel, Spanien) stammenden Süſswasserkalk, dessen Muschelschalen im Innern mit gelbem Schwefel erfüllt seien.

In einer am Vulkan Idjén auf Java von Stöhr aufgenommenen Probe eines grünlich-graugelben, beim Zerbrechen und Reiben deutlich nach Schwefelwasserstoff riechenden und zahlreiche langgestreckte Blasenräume enthaltenden Schwefels fand Wislicenus (1) :

S	SiO_3 u. a.	FeO	Al_2O_3	CaO	Summe
91,78	5,67	1,46	0,98	0,24	100,08

Das spec. Gew. war = 1,918.

Metalle. Wismuth.

Nach L. Svanberg's (2) Mittheilungen ist ein feinschuppiges Wismuthmineral von Greyers Klack (Bispberg in Dalekarlien), welches von Berzelius für eine niedrigere Schwefelungsstufe des Wismuths gehalten worden, A. von Cleve und B. von Feilitzen analysirt worden. Es enthielt :

	Bi	Fe	S	Cu	Quarz und Unlösliches	Summe
A.	95,16	1,80	1,42	Spur	0,23	98,61
B.	91,15	4,03	2,28	Spur	0,34	98,60.

Antimonarsen.

Genth (3) analysirte eine von der Ophir Mine, Washoe County, Californien, stammende Probe eines nierenförmigen, feinkrystallinischen, etwas radialstrahligen, auf dem frischen Bruch zinnweiſsen bis eisenschwarzen Antimon-Arsens. Verdünnte Salzsäure zog aus der mit Kalkspath, Quarz und Arsenblüthe vergesellschafteten Masse aus :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	AsO_3	Summe
86,78	2,05	0,60	10,80	100,23

während der Rückstand, welcher mit einer Mischung von Salzsäure und chlors. Kali behandelt etwas Quarz hinterlieſs, aus 90,82 As und 9,18 Sb bestand.

(1) Kenngott's Uebers. d. mineralog. Fortschr. f. d. Jahr 1861, 121; Vierteljahrsschr. d. Zürich. naturf. Gesellsch. VII, 22; Zeitschr. f. d. gesammte Naturwissensch. XX, 201. — (2) Aus Oefvers. af Akad. Förh. 1861, 159 in J. pr. Chem. LXXXVI, 384. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 190; Chem. Centr. 1862, 737; J. pr. Chem. LXXXVIII, 257; Rép. chim. pure V, 324.

Kupfer. Ueber die Bildung gediegenen Kupfers auf der Zimmerung alter römischer Stollen bei Riotinto im südlichen Spanien macht C. Weltz (1) Mittheilungen.

Zink. Bezüglich einer neueren Mittheilung Phipson's (2) über das Vorkommen des gediegenen Zinks im Basalt von Brunswick bei Melbourne (Victoria) in Australien vgl. Jahresb. f. 1857, 654.

Tellurisches Eisen. Nach Mittheilungen von H. Ludwig (3) fand Kromayer in californischem verwittertem Schwefelkies (4) kleine hämmerbare Metallblättchen, welche aufsen grauschwarz und innen grauweifs und glänzend waren, vom Magnet stark angezogen wurden und sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung als Eisenchlorür lösten. Nickel war nicht darin nachzuweisen.

Amalgam. Domeyko (5) hat verschiedene in den Gruben von Rosilla, einige Meilen südöstlich von Chanarcillo, Provinz Atacama, Departement Copiapó, in Gängen und Trümern geschichteter und bunter Porphyre vorkommende Silberamalgame analysirt. Er bezeichnet zwei Gruppen dieser A. als weifse, B. als schwarze Erze. Die weifsen kommen mit gelblichgrünem Jodbromsilber vor, sehen dem gediegenen Silber ähnlich aus und bilden zwei Varietäten, a eine glänzende, kleinkörnig-krystallinische, die andere b ist grofskörnig, glanzlos und in unregelmäfsigen Massen, ohne dafs man Krystallisation an ihnen bemerken könnte, vorkommend. Diese Varietät zeichnet sich durch ihre grofse Dehnbarkeit aus. — Die schwarzen Erze erscheinen oberflächlich und innerlich dunkel und glanzlos, dicht und spröde; sind mit Arsenkobalt, Schwefelquecksilber und Schwefelsilber gemengt.

(1) Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1862, 41. — (2) Compt. rend. LV, 218; Chem. News VI, 47; Rép. chim. pure IV, 419; J. pr. Chem. LXXXVII, 384; Pogg. Ann. CXVII, 528. — (3) Arch. Pharm. [2] CX, 11. — (4) Vgl. bei Schwefelkies. — (5) Ann. min. [2] 1862, 123.

		Ag	Hg	
A. a	1.	46,4	53,6	$= Ag_3Hg_4$
	2.	46,8	53,2	
	3.	46,2	53,8	
A. b	1.	55,4	44,6	$= AgHg$
	2.	54,9	45,1	
	3.	54,9	45,1	

		Ag	Hg	
B.	1.	53,4	46,6	$= AgHg$
	2.	53,4	46,6	
	3.	53,3	46,7	
	4.*)	52,8	47,2	

*) Unreine Probe; enthielt noch Hornsilber, unlösliche Gangart, kohlens. Kalk und Arsenide.

In einer anderen Probe Amalgams desselben Fundorts fand Domeyko glänzende Metallkörner C, welche mit einer schwarzen glanzlosen und porösen metallischen Masse D. verwachsen waren. Es enthielt :

	Ag	Hg	
C.	62,2	37,2	$= Ag_5Hg_3$
	64,2	35,8	
D.	43,6	56,4	$= Ag_3Hg_4$

Ferner bestand ein s. g. Rollstein (rodado) von 11 Kilogr. Gewicht, aus einer Schlucht zwischen Huasco und Copiapó aus einem bis jetzt noch nicht bekannt gewesenen Amalgam, welches mit gediegenem Silber die gröfseste Aehnlichkeit zeigte, aus : Ag 79,4 und Hg 20,6 pC. = Ag_7Hg_2 oder $Ag_6Hg + AgHg$.

Breithaupt (1) theilt mit, dafs nach einer Nachricht von Schicketanz bei Montevideo an 50 Punkten Gold in Begleitung von Turmalin, Cordierit, gediegenem Kupfer, Kupferkies und Bleiglanz gefunden worden sei. Gold.

Die österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen bringt eine Notiz (2) über einen Fund von 20 Pfund Gold, welches bei Vöröspatak in Siebenbürgen im zersetzten Feldsteinporphyr gefunden worden, und welches, bei einem Gehalt von 25 pC. Silber, in Form grofser Krystalle ($^1/_4$ bis $^1/_2$ Zoll Länge), die dem monoklinometrischen (?) Systeme angehören sollen, Drusen bildete.

Kromayer (3) fand in groben Blättchen eines von A. Alers an H. Ludwig gesandten sehr weifsen und Platin (Polyxen).

(1) Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1862, 421. — (2) Aus Dingl. pol. J. CLXVI, 396 in Chem. Centr. 1863, 112. — (3) Arch. Pharm. [2] CX, 14.

glänzenden Platinerzes von Californien nach Methoden von Deville und Debray (1):

Pt	Ir	Rh	Pd	Au	Hg	Cu	Fe	X*)	Summe
63,80	0,70	1,80	0,10	0,80	0,60	4,25	6,40	22,55	100.

*) Osmiridium und kleine Mengen Sand, aus der Differenz bestimmt.

Arsenide. Tesseralkies. An Krystallen des Tesseralkieses von Skutterud fand G. vom Rath (2) die Combination O . ∞O . 2O2 . ³/₂O . ∞O3 . 2O³/₂ . ∞O∞.

Kupferarsenide. Genth (3) analysirte mehrere Verbindungen des Kupfers mit Arsen vom Lake Superior, A. Whitneyit dicht und äufserst feinkörnig, von röthlich- bis graulichweifser Farbe und auf frischem Bruch glanzlos, auf dem Strich metallisch glänzend und rasch anlaufend. Spec. Gew. 8,246 bis 8,471 (21° C.), etwas dehnbar, muschelig brechend, Härte nahe 4. B. Algodonit, graulich-weifs, metallglänzend, auf dem Strich silberweifs, von gröfserem Korn als der vorige und in kleinen nicht bestimmbaren Krystallen; ebendaher. C. Zur Vergleichung wurde ein ähnliches, von Domeyko als *„Arséniure de cuivre pur* vom Cerro de las Seguas, Depart. Rancagua, Chile" etikettirtes feinkörniges und stahlgraues Mineral von 7,603 spec. Gew. analysirt. D. Domeykit von Sheldon, in der Nähe des Jsle-Royale-Gangzuges. Härte geringer als 4, spec. Gew. = 7,750 (16° C.), auf frischem Bruch zinnweifs ins Stahlgraue, rasch gelb und tombackbraun, dann regenbogenfarbig, zuletzt braun anlaufend.

	A.			B.			C.		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.	1.	2.	3.
As	10,92	12,284	12,277	15,58	15,56*)	16,72	17,46	16,94	16,44
Cu	87,64	87,477	87,371	84,22	84,10	82,85	81,82	82,33	83,11
Ag	0,19	0,040	0,032	0,32	0,34	0,30	Spur	Spur	Spur
	98,75	99,801	99,680	99,84	100,00	99,37	99,28	99,27	99,55

*) Verlust.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 881. — (2) Pogg. Ann. CXV, 480; Jahrb. Min. 1862, 726. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 191; Jahrb. Min. 1862, 485; Chem. Centr. 1862, 788; J. pr. Chem. LXXXVIII, 257; Rép. chim. pure V, 324.

	D.	
	1.	2.
As	29,25	29,48
Cu	70,68	70,01
	99,93	99,59.

Domeykit von der Corocora-Kupfergrube in Peru, welcher in Körnern einem Sandstein beigemengt ist, ergab bei der Analyse von D. Forbes (1) : Domeykit.

Cu	Ag	As
71,13	0,46	28,41.

Breithaupt (2) hält die angebliche Pseudomorphose von Bleiglanz nach Pyromorphit von Berncastel, welche hexagonal und vollkommen nach 0P, unvollkommen nach ∞P spaltbar ist, für eine dimorphe Modification des Schwefelbleies, welche er Sexangulit nennt. Das spec. Gew. dieser Substanz soll = 6,8 bis 6,87 sein. Sulfuride. Sexangulit (Bleiglanz).

Derselbe (3) glaubt eine an Krystallen des Schwefelsilbers von Freiberg vorkommende Trimorphie nachgewiesen zu haben, indem das rhombische Prisma derselben von Ihm in Uebereinstimmung mit Weisbach jun. nahe 116° bestimmt worden sei. Es wurde an diesem Minerale, welches von Breithaupt nach dem ältesten Namen für Freiberg (Deleminzin) „Deleminzit" genannt worden, die Combination ∞P, $\breve{P}\infty$ mit mehreren kleinen Pyramiden und Domen beobachtet. Das spec. Gew. war = 7,02. Breithaupt hält diese Modification des Schwefelsilbers für isomorph mit Kupferglanz. Deleminzit.

Genth (4) analysirte den radialfaserigen Nickelkies von der Gap Mine, Lancaster County, Pa. a. frischen, b. solchen, welcher in der Umwandlung zu Kupferglanz begriffen ist; dieser ist oberflächlich mattschwarz. Nickelkies (Millerit).

(1) Aus Quart. Journ. Geol. Soc. XVII, 44 in Sill. Am. J. [2] XXXIV, 210. — (2) Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1862, 99. — (3) Daselbst 98. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 195; Chem. Centr. 1862, 740; Jahrb. Min. 1862, 602; J. pr. Chem. LXXXVIII, 260; Rép. chim. pure V, 324.

	S	Cu	Ni	Co	Fe	Unlösliches	Säure
a.	35,14	0,87	63,08	0,58	0,40	0,28	100,35
b.	33,60	4,68	59,96		1,82	0,54	100,05.

Wurtzit. Breithaupt (1) hält die sogenannte Strahlenblende von Przibram in Böhmen und von Albergaria Velha in Portugal, die er schon auf Grund ihrer hexagonalen Spaltbarkeit nach ∞P und 0P seit zwei Jahren in seinen Vorlesungen als Spiautrit bezeichnet hat, als zum Wurtzit (2) gehörig.

Schwefelkies (goldhaltiger). H. Ludwig (3) theilt mit, dafs drei, Ihm von A. Alers von San Francisco in Californien zugesandte Proben eines bleichgelben, in kleinen Würfeln krystallisirten Schwefelkieses nach den Analysen von Kromayer 0,275, 0,084 und 0,080 pC. Gold enthielten (4). Eine auffallend dunkler gefärbte Probe dieses Schwefelkieses enthielt 0,426 pC. Gold. Ein grofser Theil dieses den Kiesen beigemengten Goldes läfst sich durch Zerreiben der ersteren und Abschlämmen in kleinen Flittern mechanisch trennen. Andere Proben von Schwefelkies desselben Fundortes, die sich durch minder lebhaften Glanz und eine ins Grünliche stechende Farbe unterschieden, waren frei von Gold.

W. Lange (5) hat eine Probe des goldführenden Schwefelkieses von Californien analysirt. Das Mineral hinterliefs beim Auflösen in Königswasser 1,980 pC. Rückstand und bestand in 100 aus : Fe 46,464, S 52,929, Verlust 0,607, entsprechend der Formel FeS_2.

Kromayer (6) fand auch in sibirischen, theilweise schon in Eisenoxydhydrat umgewandelten Schwefelkieskrystallen in zwei Proben 0,054 und 0,088 pC. Gold,

(1) Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1862, 98; Jahrb. Min. 1862, 483. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 971. — (3) Arch. Pharm. [2] CX, 7. — (4) Diese Proben enthielten auch geringe Mengen von Arsenik, Silber und theilweise Chlorsilber, während ein beim Auslesen der Schwefelkieskrystalle gefundenes silberweifses, glänzendes, metallisches Mineral sich als silberhaltiges Goldamalgam erwies. — (5) Arch. Pharm. [2] CX, 7. — (6) Ebendas. 13.

welches ebenfalls theilweise mechanisch durch Schlämmen getrennt werden konnte. In kleinen Mengen war neben diesem auch Blei und Kupfer nachzuweisen.

Nach Rammelsberg's (1) Untersuchungen eines Kobaltnickelkieses von Müsen bei Siegen, wobei Nickel und Kobalt mittelst salpetrigs. Kali's getrennt wurden, enthielt das Mineral A. direct, B. nach Abzug von 3,47 Kupferkies : Kobaltnickelkies.

	S	Co	Ni	Cu	Fe	Summe
A.	42,76	39,35	14,09	1,67	1,06	98,93
B.	43,04	40,77	14,60	0,49	—	98,90

die Formel $RS + R_2S_3$ bestätigend.

Fournet (2) erklärt, daſs, Mène's Angabe entgegen, Fournetit (3) auf den Erzlagerstätten von Monsol nicht vorkomme; das nach Ihm benannte Mineral sei wahrscheinlich ein Gemenge (4) von Kupfererzen mit Bleiglanz. Fournetit.

F. Zirkel (5) hat die Krystallformen des Bournonits monographisch bearbeitet. Er giebt den Krystallen dieser Species zwar die von G. Rose angenommene, dem Arragonit (6) analoge Stellung, wählt jedoch in dieser das am Häufigsten vorkommende Prisma von 87°26′ als ∞P. Zu den 29 bisher bekannt gewesenen Formen fügt Er noch 11 neue hinzu und verbreitet sich über die Zwillingsbildungen des Minerals. Bournonit.

Den von Setterberg bestimmten Kobellit (7) von Hvena in Schweden hat Rammelsberg (8) einer genaueren chemischen Analyse unterworfen. Das (mit Chlor Kobellit.

(1) Berl. Acad. Ber. 1862, 241; Jahrb. Min. 1862, 1001; J. pr. Chem. LXXXVI, 343; Chem. Centr. 1862, 535; Rép. chim. pure V, 260. — (2) Compt. rend. LIV, 1096; Rép. chim. pure IV, 294. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 973; f. 1860, 746. — (4) Mène vertheidigt sich (Compt. rend. LIV, 1235) gegen etwaige Verdächtigung, Seine veröffentlichten Analysen des Fournetits erfunden zu haben. — (5) Nach Jahrb. Min. 1862, 998; hier aus Wien. Acad. Ber. XLV (2. Abth.), 431. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1849, 15. — (7) Vgl. Pogg. Ann. LV, 635. — (8) Berl. Acad. Ber. 1862, 237; J. pr. Chem. LXXXVI, 340; Chem. Centr. 1862, 533; Jahrb. Min. 1862, 1000; Rép. chim. pure V, 259.

leicht und vollständig zerlegbare) Mineral enthielt A. direct, B. nach Abzug von 5,61 Gewichtsth. aus dem Arsen- und Kobaltgehalt berechneten Kobaltarsenkies und 3,67 aus dem Kupfergehalt gefundenen Kupferkies,

	S	Bi	Sb	As	Pb	Fe	Cu	Co	Summe
A.	18,22	18,60	9,46	2,56	44,25	3,81	1,27	0,68	98,85
B.	17,47	20,52	10,43	—	48,78	1,55	—	—	98,75

woraus Rammelsberg die Formel 3PbS, BiS_3 + 3 PbS, SbS_3 berechnet. Das spec. Gew. des Kobellits wurde = 6,145 gefunden.

Meneghinit. Qu. Sella (1) fand an bestimmbaren Krystallen des Meneghinits (2) von Bottino in Toscana, für welchen übrigens nach einer Analyse Hofmann's die früher von Becchi gefundene Formel 4 PbS + SbS_3 sich bestätigte, die dem rhombischen System angehörenden Formen $\infty\bar{P}\infty$ und ∞P. Die Spaltbarkeit ist parallel $\infty\bar{P}\infty$ und 0P.

Wasserfreie Oxyde. Rothkupfererz. Rothkupfererz von Landu in Bengalen, von 5,6233 spec. Gew., schwärzlich-braunrother Farbe und feinkörnig krystallinischer Structur, enthielt nach der Analyse von Wislicenus (3):

Cu_2O	CuO	SiO_2 u. s. w.	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	CaO	MgO	Summe
63,72	33,60	1,02	0,75	0,64	0,10	99,83.

Spinell. In einem zinkhaltigen, in grofsen schwarzen Octaëdern (mit ∞O) auftretenden Spinell von Migiandone bei Ornavano in Piemont, vom spec. Gew. 4,241, graulichgrünem Pulver und muscheligem Bruch fand Pisani (4):

Al_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	FeO	MgO	SiO_2	Summe
58,60	1,31	22,80	14,30	3,96	0,60	101,57.

Automolith. Automolith von der Canton Mine (Georgia), von tief lauchgrüner Farbe, Glasglanz und octaëdrischer Gestalt

(1) Aus Gazz. ufficiale del regno d'Italia 1862, Nr. 10 in Kenngott's Uebers. d. mineralog. Forsch. f. d. Jahr 1861, 116. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1852, 845. — (3) Vierteljahrschr. d. Zürich. naturf. Gesellsch. VII, 17; Zeitschr. f. d. gesammte Naturwissensch. XX, 196. — (4) Compt. rend. LV, 924; Rép. chim. pure V, 86; Jahrb. Min. 1863, 365.

(mit gestreiftem ∞O) ergab bei einer Analyse in Genth's (1) Laboratorium :

Quarz	CuO	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	ZnO	MnO	MgO	Summe
2,87	1,23	53,37	6,68	3,01	30,27	0,20	8,22	100,85.

Magneteisenstein.

B. Schwalbe (2) analysirte zwei Proben von Stöhr aus Indien mitgebrachten Magneteisensteins. A. parallelstänglichen mit polarem Magnetismus, B. kleinkörnigen, nicht polarmagnetischen. (Letzterer liegt in oxydirten Stücken von verschiedener Gröfse auf dem Boden umher.) Beide Proben stammen von Landu in Bengalen.

	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	Summe
A.	0,28	69,27	29,48	0,08	0,05	0,49	99,60
B.	0,18	86,90	11,97	0,22	0,38	0,17	99,82.

In A. ist das Sauerstoffverhältnifs von (FeO + MgO) : Fe_2O_3 = 1 : 3,08, in B. = 1 : 10.

Magneteisenstein (titansäurehaltiger).

A. Knop (3) hat den im sogenannten Nephelindolerit von Meiches im Vogelsberg mit Augit verwachsenen octaëdrischen Magneteisenstein analysirt und darin gefunden :

	1.	2.	3.	Mittel.
FeO	51,600	50,982	—	51,291
MnO	—	1,747	—	1,747
TiO_2	24,513	25,380	—	24,946
Fe_2O_3	21,431	22,109	21,717	21,752
				99,736

Das spec. Gew. ist = 5,210 und das Sauerstoffverhältnifs von (FeO + MnO) : ($FeOTiO_2$ + Fe_2O_3) = 1 : 3,05, entsprechend dem des Spinells.

Magneteisenstein (künstlicher).

Dechen (4) zeigte in der Sitzung der niederrhein. Gesellschaft am 2. Juli 1862 Stücke von eisernen Anker-

(1) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 196; Jahrb. Min. 1862, 602; J. pr. Chem. LXXXVIII, 260; Rép. chim. pure V, 324. — (2) Vierteljahrsschr. d. Zürich. naturf. Gesellsch. VII, 258; Zeitschr. f. d. gesammte Naturw. XX, 198. — (3) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 348 und CXXIV, 127; Chem. Centr. 1862, 798; Rép. chim. pure V, 201. — (4) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. u. Westphalens 1862, 179.

stangen, welche 3 Jahre zur Verbindung der Coaks-Oefen auf der Steinkohlengrube Centrum bei Eschweiler gedient hatten und in Magneteisenstein umgewandelt waren. Nach Weber enthielt die äufsere Schale A. und der innere Kern B.

	Fe	O	spec. Gew.
A.	71,17-70,83	28,83-29,17	5,05
B.	76,99	23,01	5,16

Spinell (Picotit).

Der sogenannte Picotit, ein im Lherzolith accessorisch auftretender chromhaltiger Spinell von schwarzer Farbe und dem spec. Gew. = 4,08, ergab bei Damour's (1) Analyse:

Al_2O_3	MgO	FeO	Cr_2O_3	X *)	Summe
56,00	10,30	24,90	8,00	2,00	101,20

*) Kieseliger Rückstand.

Chromeisenstein.

K. v. Hauer (2) analysirte von D'Elia aus Freudenthal in der Militärgrenze eingesandte Proben von Chromeisenstein mit folgenden Resultaten : A. Chromeisenstein aus der Grube Frandh, B. aus der Grube Sappadina, C. aus der Grube Filippa Csoka, D. aus der Grube Sglebari, E. aus der Grube Dumbravitza, F. aus der Grube Rosalia.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.
SiO_3	4,2	3,6	5,6	4,5	5,5	6,1
Al_2O_3	11,8	12,6	10,8	10,9	9,9	11,2
FeO	18,4	20,1	19,0	19,9	21,0	20,0
MgO	15,0	11,4	14,0	11,0	13,1	12,7
Cr_2O_3	50,1	51,3	51,0	52,0	49,6	49,0

Chrysoberyll. (Alexandrit.)

Kokscharow (3) hat an kleinen, für Winkelmessungen geeigneten brasilianischen Chrysoberyllkrystallen ihr von Haidinger zuerst gefundenes Axenverhältnifs a : b : c (Hauptaxe) = 0,81037 : 1,72427 : 1 bestätigt und auf dieses seine Messungen des Alexandrits aus den Sma-

(1) Vgl. den Bericht über chem. Geologie bei Lherzolith. — (2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt XII, 421; Jahrb. Min. 1862, 1001. — (3) Mat. zur Mineralogie Rufslands IV, 54; Mém. de l'Acad. imp. d. sciences d. St. Pétersbourg 1862, V, Nr. 2; im Ausz. Jahrb. Min. 1863, 93; vgl. auch Hessenberg's Bemerkungen in Jahrb. Min. 1862, 871.

ragdgruben des Flusses Tokowaia und des gemeinen Berylls (1) (Cymophans) von schön schwefelgelber Farbe aus den Goldseifen des Flusses Sanarka (südl. Ural, Orenburg) bezogen. Am Alexandrit, dessen Krystalle fast immer Durchkreuzungsdrillinge sind, fand Er die Formen P, 2P̆2, ∞P, ∞P̆2, P̆∞, ∞P̆∞, ∞P̄∞. Die von der Combination P, ∞P̄∞ gebildeten Drillinge haben das Aussehen einer hexagonalen Pyramide mit abgestumpften Endecken. Als Mittel zweier Versuche bestimmte Kokscharow das spec. Gew. des Alexandrits zu 3,644. Bezüglich der von Ihm wiederholten Untersuchungen des ausgezeichneten Pleochroïsmus im Alexandrit mittelst der Haidinger'schen Lupe vgl. d. Abhandl. Mit Rücksicht auf das von Hessenberg (2) angenommene Verwachsungsgesetz der amerikanischen Chrysoberyllkrystalle begründet Kokscharow, dafs a) für die Drillinge des Alexandrits die Verwachsungsebene = P̆∞, b) für die seltenen Zwillinge desselben = 3P̆∞ anzunehmen sei.

Ein im diallag- und augitführenden Gabbro von der Baste im Harz als Gemengtheil eingesprengtes Titaneisen enthielt nach Streng (3) 45,77 pC. TiO_2, 44,55 Fe_2O_3 und 0,56 Cr_2O_3. Der Substanz war noch Gebirgsart beigemengt, welche nicht vom Titaneisen mechanisch getrennt werden konnte. Titaneisen.

Ein dichter Braunstein vom Oberen See (Michigan) vom spec. Gew. 3,913 ergab bei E. Stieren's (4) Analyse: Pyrolusit.

MnO_2	SiO_3 *)	Al_2O_3	Fe_2O_3	CuO	HO	Summe
52,940	38,234	8,220	0,186	0,024	0,396	100,00

*) Zum gröfsten Theil Quarz.

Wie Kokscharow (5) an Rutilkrystallen aus den Goldseifen des südlichen Urals, fand auch Kenngott (6) Rutil.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 976. — (2) Daselbst. — (3) Jahrb. Min. 1862, 953. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 335. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 977. — (6) Uebers. d. mineralog. Fortschr. f. d. Jahr 1861, 93.

die Fläche 0P an Combinationen derselben Mineralspecies von ∞P, ∞Pn, ∞P∞ . P . P∞ aus dem Glimmerschiefer des Binnenthales im Wallis; dieselbe Endfläche fand Er auch an langprismatischen, gestreiften Krystallen aus dem Gneus des Berges Sella am St. Gotthard.

G. Rose (1) beschreibt eine neue Art wiederholter Zwillingsverwachsung von Rutilkrystallen (aus einem von Eisenoxydhydrat braungefärbten Gemenge von Cyanit und Pyrophyllit von Graves Mount (2), Lincoln County, Georgia stammend) bei welcher acht Individuen zu je zwei nach dem gewöhnlichen Zwillingsgesetz (Verwachsungsebene : P∞) zusammengesetzt in der Weise kreisförmig geschlossen erscheinen, dafs ihre Hauptaxen wie die zickzackförmig auf- und absteigenden Basiskanten eines quadratischen Skalenoëders gerichtet sind. Die Flächen ∞P erscheinen dann als Abstumpfungen dieser Kanten, während die erweiterten Flächen ∞P∞ als pyramidale Endflächen auftreten.

Künstlicher Rutil.

Scheerer (3) theilt mit, dafs Er in Sprüngen eines Hochofengestellsteines Rutilkrystalle von der Combination eines quadratischen Prismas mit einer Pyramide derselben Ordnung beobachtet habe.

Anatas.

Gelbe, demantglänzende, den Mittelkanten parallel gestreifte Pyramiden des Anatases vom Brunni-Pafs zwischen Dissentis und dem Maderanerthal zeigten, wie G. vom Rath (4) mittheilt, die von Dauber (5) an Krystallen von Tremadoc in Wales nur in Combination entdeckte Form $^1/_2$P allein auftretend.

(1) Pogg. Ann. CXV, 643; Jahrb. Min. 1862, 727. — (2) Die einfachen, sich zum Theil wie diese durch Gröfse und Glanz auszeichnenden Rutilkrystalle desselben Fundorts beschrieb schon Haidinger; vgl. Jahresber. f. 1860, 751. — (3) Berg- u. Hüttenmänn. Zeit. 1862, 98. — (4) Pogg. Ann. CXV, 482; Jahrb. Min. 1862, 726. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1855, 915.

An Quarz aus dem Rienthale, Göschenen gegenüber, an der St. Gotthardtstraſse in Uri, fand Kenngott (1) unzweifelhaft die seltene Combination $\infty P . 0 P$. Bezüglich anderer seltener Flächen alpinischer Quarze vgl. die Mittheilung. Quarz.

H. Struve (2) fand, daſs der Glühverlust von 0,13 bis 0,21 pC. des im Rapahiwi (Steinbruch Himmekül) bei Pyterlaks in Finnland vorkommenden grauen Quarzes nicht durch hygroscopisches Wasser, sondern wahrscheinlich durch eine kohlenwasserstoffhaltige Substanz erzeugt werde.

A. H. Church (3) hat sogenannten Beckit (4), welcher in einem rothen Conglomerat der Trias von Nordschottland, namentlich aber bei Torbay vorkommt und welcher auf Fragmenten von Korallen oder Kalksteinen mamilläre, schalig construirte Incrustationen bildet, bezüglich seiner chemischen Zusammensetzung und Entstehung näher untersucht. Das Mineral ist von hornsteinartiger Beschaffenheit und von schwankender Zusammensetzung bei stets vorwaltendem Kieselsäuregehalt. Verschiedene Proben des Beckits ergaben : Opal (Beckit).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
SiO_3	90,707	93,087	93,115	92,700	92,707	91,960	92,119
CaO	0,440	2,260	2,760	3,031	2,700	1,350	3,030
Al_2O_3 *)	0,075	Spur	0,002	0,060	0,012	Spur	Spur
Fe_2O_3	5,090	1,010	0,097	0,070	0,780	2,940	2,160
MgO	0,002	0,014	0,007	Spur	Spur	Spur	0,021
NaO	0,030	0,075	0,019	0,017	Spur	Spur	Spur
KO	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
LiO	—	—	—	—	—	—	Spur
HO	0,700	1,072	1,56	0,960	1,760	2,100	0,170
CO_2 **)	2,270	1,580	2,44	2,510	1,970	1,640	2,290
Cl	0,040	0,091	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Verlust	0,656	0,911	—	0,652	0,071	0,010	0,210
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000.

*) Mit phosphors. Thonerde. — **) Und organ. Substanz.

(1) Uebers. d. mineralog. Fortschr. f. d. Jahr 1861, 210. — (2) Mém. de l'acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg [7] VI, Nr. 4, 26. — (3) Phil. Mag. [4] XXIII, 95. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 789.

Kalkfreie Varietäten des Beckits hatten bis auf einen gröfseren Gehalt an Eisenoxyd die Zusammensetzung des Feuersteins.

Church sucht nun die Bedingungen der Bildung des Beckits experimentell nachzuweisen, indem er Stücke einer recenten Koralle in den Hals eines Trichters bringt und darüber langsam eine nach Graham's (1) Methode dargestellte 1procentige, etwas Kohlensäure enthaltende Lösung von Kieselsäure tropfen läfst. Nach längerer Zeit hatte sich so viel Kieselsäure auf den Korallenstücken abgeschieden, dafs keine Flüssigkeit mehr hindurch ging. Das Filtrat hatte alle Kieselsäure abgegeben, enthielt aber dafür kohlens. Kalk, während die Structur der Koralle noch deutlich erhalten war.

(Forcherit.) Ein von Auhhorn (2) als Forcherit bezeichnetes, bei Reittelfeld in Obersteier auf Gängen im quarzreichen Gneus bei der s. g. Holzbrückenmühle vorkommendes Mineral wurde von R. L. Maly (3) als ein, mit 2,65 bis 3,34 pC. Schwefelarsen verunreinigter Opal erkannt.

Knollensteine im Prophyr (Opal). Die amorphe Grundmasse eines im Rothliegenden von Halle vorkommenden s. g. Knollensteines von cavernöser und poröser Structur, von weifslicher Farbe und durchscheinend, ergab bei der Analyse von Ad. Göbel (4) :

SiO_3	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
98,183	1,489	Spur	Spur	0,210	0,077	0,041	100,000.

Wasserhaltige Oxyde. Brucit. Nach den Analysen von W. Beck (5) bestand ein weifser, theils gelblicher, blätteriger Brucit aus dem Gouvernement Orenburg aus :

MgO	FeO	HO	CO_2	Summe
66,483	2,847	29,812	0,405	99,547
67,993	1,217	30,764	0,849	100,823.

Das spec. Gew. betrug 2,376.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 72. — (2) Wienerzeitung, Abendblatt 11. Juli 1860. — (3) J. pr. Chem. LXXXVI, 501; Jahrb. Min. 1863, 202. — (4) Bull. de l'acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg V, 504. — (5) Verhandl. d. k. Gesellsch. f. d. gesammte Mineralogie zu Petersburg 1862, 87.

Rhomboëdrische Krystalle des in Höhlungen eines magneteisenreichen Talkschiefers der Schischimsker Berge im Ural vorkommenden Hydrargillits zeigten nach Kokscharow's (1) Messungen ein annäherndes Axenverhältnifs von a : c (Hauptaxe) = 1 : 20,1029 und Combinationen von 0R, ∞R, ∞P2, + R, — $^1/_2$R, + $^1/_8$R, unter welchen die drei letzten Formen neu sind. Für die Polkanten von + R wurde gefunden 60°11′, für die von — $^1/_2$R 60°44′ und für die von + $^1/_8$R = 61°37′. + R : 0R = 92°28′, — $^1/_2$R : 0R = 94°55′, + $^1/_8$R : 0R = 97°22′. Die Krystalle waren theils vollkommen durchsichtig und farblos, theils blafsbläulich und durchscheinend, nach 0R sehr vollkommen spaltbar und hier von Perlmutterglanz, auf den übrigen Flächen von Glasglanz. Hydrargillit.

Wie Heintz (2) mittheilt, hat M. C. Bucholz die Analyse eines dichten Brauneisensteins von der Grube „eiserner Johannes“ bei Kamsdorf mit folgenden Resultaten ausgeführt : Brauneisenstein.

HO	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	Summe
13,39	3,60	0,78	71,75	8,09	0,97	0,77	99,35.

Heintz fügt die Bemerkung hinzu, dafs wenn man in diesem Minerale Wasser, Eisen- und Manganoxyd als wesentlich betrachte, seine Zusammensetzung zur Formel $2(Fe_2O_3, Mn_2O_3) + 3HO$ führe.

Ein bei Dmitrijewa-Gora an der Oka (Rufsland) vorkommender, der Juraformation angehörender brauner Eisensandstein, dessen Körner von einem Ueberzuge von Eisenoxydhydrat metallisch und bronceglänzend erscheinen, welcher unter der Lupe betrachtet aus Quarzsand, einer braunen lehmigen Substanz, aus Bruchstücken von Muschelschalen und aus gröfseren und kleineren runden Körnern Eisenerz.

(1) Mat. zur Mineralogie Rufslands IV, 88; Mélanges phys. et chim. tirée du Bull. de l'acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg V, 372. — (2) Zeitschr. f. d. gesammte Naturw. XIX, 246.

eines Eisenerzes bestand, wurde von H. Trautschold (1) beschrieben und von Hermann analysirt. Dieser fand darin : in Salzsäure unlöslichen Sand 37,00, gelöste Kieselerde 11,83, Thonerde 8,35, Eisenoxyd 26,85, kohlens. Kalk 4,10, Wasser 12,00. (Summe 100,35.)

Auf den Morästen des Gutes Sawadowka bei Petrowka (Anian'scher Kreis, Gouv. Cherson) in Rufsland findet sich eine 1 bis 4 Zoll mächtige Lage von Raseneisenstein, wovon eine aufsen stalactische und traubige, poröse, dunkelbraune Probe, deren Höhlungen mit braunrothem Ocher erfüllt waren, nach Ad. Göbel's (2) Analyse bestand aus :

Fe_2O_3	Mn_2O_3	SiO_3*)	PO_5	$CaOCO_2$	$MgOCO_2$	X **)	Summe
69,940	2,164	6,150	1,187	1,121	0,072	19,366	100,000.

*) Lösliche. **) Wasser und organ. Substanz.

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3. Beryll.

Grüner, mitunter mit einem Stich ins Blaue versehener Beryll im Granit von Sheskina-roan, DonegalCounty (Irland), welcher theils in Quarzausscheidungen auf Klüften des Gesteins, theils an quarzigen Stellen im Gestein selbst eingesprengt liegt, ergab bei Haughton's (3) Analyse :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Be_2O_3	HO	Summe	Sp. Gew.
65,52	17,22	1,53	0,43	0,13	13,74	0,90	99,47	2,686

entsprechend der Formel $Be_2O_3, 2SiO_3 + Al_2O_3, 2SiO_3$.

Wasserfreie Silicate mit Basen RO. Talk.

Aus Olivin gebildeter Talk aus wahrscheinlich untersilurischen Talkschiefern von Webster, Jackson County, N. C., enthielt nach Genth (4) :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	NiO	MgO	HO	Summe
64,44	0,48	1,39	0,23	33,19	0,34	100,07.

Diopsid.

Diopsid von Gulsjö in Wärmland ergab bei Rammelsberg's (5) Analyse :

SiO_3	CaO	MgO	FeO	Summe
55,11	25,63	18,39	0,54	99,67

und hatte das spec. Gew. 3,249.

(1) Bull. de la soc. imp. des naturalistes de Moscou 1862, 206. — (2) Bull. de l'acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg V, 507; Chem. Centr. 1863, 369. — (3) Quart. Journ. Geol. soc. XVIII, 417. — (4) Sill. Am. J. XXXIII, 200. — (5) Berl. Acad. Ber. 1862, 245.

Im smaragdgrünen, als wesentlicher Gemengtheil des Lherzoliths auftretenden Diopsid vom spec. Gew. = 3,28 fand Damour (1):

SiO_2	CaO	MgO	FeO	Al_2O_3	Cr_2O_3	Summe
53,63	20,37	12,48	8,52	4,07	1,30	100,37.

Hellgrüner Pyroxen von Lupikko bei Pitkäranta in Finnland enthielt nach zwei in Arppe's (2) Laboratorium ausgeführten Analysen im Mittel: Pyroxen.

SiO_2	CaO	MgO	FeO	Al_2O_3	NaO	KO	Summe
52,40	22,55	17,93	2,29	1,84	1,20	0,37	98,58.

Spec. Gew. = 3,215.

Der dunkelgrüne, mit Skolopsit (s. diesen) am Kaiserstuhl (Breisgau) im Dolerit vorkommende Augit ergab bei Rammelsberg's (3) Analyse: Augit.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	MgO	MnO	Summe
48,02	2,67	25,84	13,57	9,74	1,28	100,62.

Für die Zusammensetzung eines augitähnlichen Minerals, welches in einem granitartigen, im Gabbro des Radauthales bei Harzburg im Harz (vgl. d. Ber. über chem. Geol. unter Granite des Harzes, A. 5) aufsetzenden Ganggesteine in rauhen prismatischen Individuen als Gemengtheil auftritt, fand C. W. C. Fuchs (4):

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
51,62	1,28	1,20	16,85	20,93	7,01	0,29	0,19	0,07	99,44.

Hellbrauner, schwach glänzender Augit A, aus einem grofskörnigen Gabbro von der Baste im Harz, von dunkelbrauner oder grüner Hornblende umgeben (die jedoch nicht mit analysirt wurde) und vom spec. Gew. 3,25 (bei 12°,5); ferner ein sehr frisch aussehender, lebhaft glänzender Augit B, aus dem Gabbro des Ettersberges (spec. Gew. 3,31 bei 21°), und ein hell- bis dunkelkastanienbrauner Augit C, aus dem Gabbro von der Baste, mit Spaltungs-

(1) Vgl. den Bericht über chem. Geol. bei Lherzolith. — (2) Nach Mittheilungen Holmberg's in „Verhandl. d. k. Gesellsch. f. d. gesammte Mineralogie in Petersburg" 1862, 150. — (3) Berl. Acad. Ber. 1862, 249. — (4) Jahrb. Min. 1862, 802.

winkeln von 134° und 90°, zuweilen auch mit dem der Hornblende von 152°, und mitunter auch von einem schmalen Rande dunkelbrauner, stärker glänzender Hornblende umgeben, vom spec. Gew. 3,24 bei 9,5°, enthielten nach A. Streng (1) :

		TiO_2	SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Alkali	Fl	PO_5	HO	Summe
A.		—	52,34	3,05	—	0,00	8,84	—	19,18	15,58	—	—	—	0,66	99,65
B.		—	51,26	3,62	—	1,03*)	9,11	—	19,18	16,69	—	—	—	0,34	101,23
C.	a)	0,57	51,70	5,41	0,08	0,00	6,67	Spur	19,68	15,08	0,37	0,00	Spur	0,82	100,38
	b†)	—	—	11,22					19,42	16,59	—	—	—	—	—

*) Wahrscheinlich ein Fehler der Bestimmungsmethode wegen zu geringer Mengen angewandter Substanz. — †) Mit HFl aufgeschlossene Probe.

Eine innige Verwachsung von Augit und Hornblende, sowohl am Rande der Krystalle des ersteren als auch ins Innere derselben eindringend, aus dem diallagführenden grofskörnigen Gabbro von der Baste ergab nach der Analyse Desselben (2) :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe	Spec. Gew.
52,11	4,49	0,00	10,88	16,83	14,23	0,90	99,44	3,17 (bei 21°).

Diallag. Ein grofskörniger Diallag A., aus dem Gabbro von der Baste im Harz und ein eben solcher, schon etwas zersetzter B., ebendaher, wurden ebenfalls von A. Streng (3) untersucht :

		Sp. Gew. bei 18°,5	TiO_2	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Cr_2O_3	FeO	CaO	MgO	X*)	Fl	PO_5	HO	Summe
A.	a)	3,00	0,22	52,84	4,56	1,84	0,09	9,41	13,16	16,05	0,39	0,00	Spur	3,29	101,85
	b†)	—	—	—	—	12,42			13,71	17,00	—	—	—	—	—
B.		3,01	—	45,73	5,60	12,18	—	8,00	8,86	12,55	0,55	—	—	4,68	98,15.

*) Alkalien. — †) Mit HFl aufgeschlossene Probe, zur genauen Bestimmung von CaO und MgO.

Hypersthen. Ein in Begleitung von Augit im Gabbro des Ettersberges im Harz vorkommender Hypersthen vom spec. Gew. 3,33 bei 21° enthielt nach Demselben (4) :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	Summe
52,88	3,90	18,23	3,55	22,22	0,56	101,34.

(1) Jahrb. Min. 1862, 943 u. 944. — (2) Daselbst 950. — (3) Daselbst 939. Streng fand allen Diallag des Gabbro von der Baste, übereinstimmend mit Berzelius' und wider die Angaben von G. Rose, nicht schwer schmelzbar. — (4) Jahrb. Min. 1862, 945.

Damour (1) fand in dem als wesentlicher Gemengtheil des Lherzoliths auftretenden Enstatit (spaltbar nach einem Prisma von 93° und 87° und vom spec. Gew. = 3,27) : Enstatit.

SiO_3	MgO	FeO	Al_2O_3	Summe
54,76	30,22	9,35	4,90	99,23.

Ein mit Anorthit (2) den Protobastitfels vom unteren Radauberge am Harz zusammensetzender Protobastit (3) von der Härte 5 bis 6 und dem spec. Gew. 3,29 ergab bei Streng's (4) Analyse : Protobastit.

SiO_3	Al_2O_3	FeO*)	CaO	MgO	HO	Summe	Spec. Gew. bei 8° C.
54,15	3,04	12,17	2,37	28,37	0,49	100,59	3,29.

*) Mit etwas Chromoxyd.

Streng bemerkt, daſs bei aller Aehnlichkeit in der Zusammensetzung dieses Pyroxens mit der des Enstatits, Er den von Ihm gegebenen Namen beibehalten müsse, weil dieser die genetischen Beziehungen des Minerals zum Schillerspath (5) (Bastit) indicire.

Einen, dem Diaklas sehr ähnlichen *Protobastitfels*, welchem nur sehr wenig Anorthit und Schillerstein oder Serpentin beigemengt war und welcher als Geschiebe an der Mündung des Abbearms in die Radau bei Harzburg am Harz vorkommt, fand Streng (6) bestehend aus : Diaklas.

SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	X*)	HO	Summe
58,81	7,49	0,29	1,41	8,14	Spur	3,59	25,87	0,58	1,55	101,73.

*) KO und NaO.

Da das analysirte Geschiebe äuſserlich eine, deutlich durch eine braune Linie markirte, 1/2 Zoll dicke Verwitterungsrinde von den physikalischen Eigenschaften des Diaklases besitzt, das Innere desselben aber mit den Beschaffenheiten des Protobastits übereinstimmt; da ferner der Thonerdegehalt wesentlich von der geringen Quantität beigemengten Anorthits herrührt und die Zusammensetzung

(1) Vgl. den Bericht über chem. Geol. bei Lherzolith. — (2) Siehe diesen Jahresber. unter Anorthit. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 984. — (4) Jahrb. Min. 1862, 528. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1037. — (6) Jahrb. Min. 1862, 532.

dieses Protobastitfelses zwischen der (von Köhler (1) gefundenen) des Diaklases von derselben Gegend und der des Protobastits liegt, so schliefst Streng, dafs der Diaklas ein Protobastit sei, der im Begriff stehe in Schillerspath überzugehen.

Amphibol. Tremolit.

Rammelsberg (2) hat zur Bestätigung Seiner früher (3) begründeten Ansicht, dafs auch die Hornblenden, wie die Augite, Bisilicate seien, den von Bonsdorff für die reinste Hornblendevarietät angesprochenen Tremolit von Gulsjö in Wärmland analysirt und im schwach geglühten Minerale gefunden :

SiO_2	MgO	CaO	FeO	Summe
57,62	26,12	14,90	0,84	99,48

welche Zusammensetzung dem Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 = 1 : 2$ so nahe als möglich kommt. Das spec. Gew. wurde = 3,003 bestimmt. Es wurde von Rammelsberg in diesem Minerale der schon von Bonsdorff angedeutete Fluorgehalt = 0,14 pC. gefunden.

Grammatit.

R. Schwalbe (4) zerlegte den strahlig-faserigen, hellgrünen Grammatit vom Fleschhorn im Canton Wallis. Unter der Lupe bemerkt man in diesem selten kleine, auch auf die Nadel wirkende Magneteisensteinkörner und unter dem Mikroscop noch kleine braune, durchscheinende Körnchen. Dieses Gemenge enthielt :

SiO_2	FeO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fl	Summe
58,18	11,27	11,59	16,57	3,17	0,29	101,07.

Hornblende.

Ueber die chemische Constitution der Hornblende und des Magnesiaglimmers hat J. Roth (5) seine Ansichten ausgesprochen.

A. Mitscherlich (6) hat auch in der Hornblende,

(1) Vgl. Pogg. Ann. 1828, 109. — (2) Berl. Acad. Ber. 1862, 243; Chem. Centr. 1862, 587. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 693. — (4) Aus Vierteljahrsschr. d. Zürich. naturf. Gesellsch. VII, 20 in Kenngott's Uebers. d. mineral. Fortschr. f. d. Jahr 1861, 68; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XX, 207. — (5) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIV, 265. — (6) J. pr. Chem. LXXXVI, 11; Chem. Centr. 1862, 593; Rép. chim. pure V, 16.

wie im Turmalin, Glimmer und Staurolith (siehe diese) Eisenoxydul und Eisenoxyd bestimmt. Er fand Hornblende.

1) in Hornblende von Arendal	. .	14,65 pC. FeO und	5,69 pC. Fe_2O_3
2) „ „ vom Vesuv	. .	19,30 „ „ „	9,96 „ „
3) „ „ „ Westerwalde	. .	6,45 „ „ „	6,63 „ „
4) „ „ „ Wolfsberg in Böhmen		2,59 „ „ „	18,25 „ „
5) „ Arfvedsonit	. . . . .	5,93 „ „ „	25,37 „ „

Diese Verhältnisse, in die entsprechenden Analysen von Rammelsberg eingeführt, geben die Sauerstoffverhältnisse von

	RO	: R_2O_3	: SiO_2
für 1) =	30	18	72
3) =	24	18	48
4) =	18	18	36
5) =	16	18	72.

Eine dunkelbraune, stark glasglänzende Hornblende A., welche die Augitkrystalle (1) im grofskörnigen Gabbro von der Baste im Harz gemeinschaftlich mit einer dunkelgrünen, ebenfalls lebhaft glänzenden, durchsichtigen bis durchscheinenden Varietät B. zu umkleiden pflegt, ebenso eine dunkel kastanienbraune Hornblende C. aus einem an Diallag armen grofskörnigen Gabbro der Baste, welche wahrscheinlich mit etwas Augit innig verwachsen war, ergaben bei Streng's (2) Analysen :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	HO	Summe	Spec. Gew.
A.	57,31	4,46	2,98	10,98	—	12,86	16,18	0,36	100,08	3,13 bei 15°,5
B.	50,72	3,88	—	17,48	—	13,13	11,54	1,12	97,37	—
C.	52,18	6,18	1,14	9,06	0,14	14,32	17,30	0,78	101,00	3,13 bei 17°,5

Eine strahlige Hornblende von Brackendorf in Ungarn hat H. Lüthe (3) analysirt. Sie enthielt :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	NaO	HO	Summe
48,80	3,18	19,73	0,10	18,96	3,22	5,41	1,15	100,55.

Die den Syenitgranit von Donegal in Irland (vgl. diesen im Ber. f. chem. Geologie) mit zusammensetzende Hornblende enthielt nach Haughton (4):

(1) Vgl. unter Augit S. 721. — (2) Jahrb. Min. 1862, 948. — (3) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 152. — (4) Quart. Journ. Geol. soc. XVIII, 416.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	FeO	MnO	Summe
47,25	5,65	19,11	11,76	11,26	0,98	1,04	0,94	1,70	99,69.

Kupfferit.

R. Hermann (1) untersuchte einen von Kokscharow als Kupfferit bezeichneten smaragdgrünen chromhaltigen, strahlsteinartigen Amphibol. Die primatischen Krystalle (mit $\infty P : \infty P = 124^0 15$) waren nach ∞P spaltbar, in dünnen Splittern durchsichtig, besafsen Glasglanz, Härte = 5,5, spec. Gew. = 3,08 und stammten aus dem Ilmengebirge. Sie enthielten :

SiO_2	Cr_2O_3	NiO	FeO	CaO	MgO	Alkalien	Glühverl.	Summe
57,46	1,21	0,65	6,05	2,93	30,88	Spuren	0,81	100,00.

Kokscharowit.

R. Hermann (2) fand den Kokscharowit (3) aus dem Slüdänka-Thale in der Nähe des Baikalsees folgendermafsen zusammengesetzt :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverl.	Summe
45,99	18,20	2,40	12,78	16,45	1,06	1,53	0,60	99,01.

Das spec. Gew. war = 2,97. Das Sauerstoffverhältnifs von RO : $(R_2O_3 + SiO_3)$ ist = 1 : 2,97 (4).

Peridot Tephroït.

Descloizeaux (5) macht darauf aufmerksam, dafs in den Sammlungen mit dem Namen *Fowlerit* von Franklin verschiedenartige Mineralien bezeichnet würden. So sei das von Ihm in Seinem „Manuel de Minéralogie", t. I. p. 69 und 70 unter jenem Namen beschriebene Mineral Tephroït (6). Sowohl die von Ihm an neuen Exemplaren beobachtete Krystallform des Peridots, als auch das optische Verhalten stimme im Wesentlichen damit überein; das letztere jedoch mit dem Unterschied, dafs bei gleicher

(1) Bull. de la soc. imp. d. naturalistes de Moscou 1862, 243; im Ausz. Jahrb. Min. 1863, 586. — (2) Bull. de la soc. imp. de naturalistes de Moscou 1862, 245; Jahrb. Min. 1863, 585. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 987. — (4) Die analysirte Probe war durch Zerkleinern und Auslesen von mit ihm verwachsenem Lasurstein und durch Uebergiefsen mit Salzsäure vom Kalkspath getrennt. Das gereinigte Mineral war schmutzig weifs und glasglänzend. — (5) Ann. Min. 1862, 339. — (6) Andere, als Fowlerit desselben Fundorts bezeichnete Mineralien ergaben sich nach Descloizeaux's Untersuchungen als Rhodonit und Willemit; ebendas. 341 u. 342.

Lage der Ebene der optischen Axen deren Mittellinie beim Tephroït mit der Richtung des Maximums, beim Peridot mit der des Minimums der Elasticität zusammenfalle. Das mit verdünnten Säuren schon zersetzbare Mineral enthielt nach einer Analyse Damour's :

SiO_2	MnO	MgO	FeO	ZnO	X*)	Summe
29,95	36,48	18,60	1,96	11,61	1,71	100,26.

*) Glühverlust.

welche Zusammensetzung nach Abzug des einer sichtbaren Beimengung von Rothzinkerz angehörenden Zinkoxyds mit der des Peridots identisch ist.

Genth (1) analysirte zwei Varietäten eines Olivins von Webster, Jackson County, Nordcarolina. A. eine brüchige, blafs graulich-grüne von kleinkörniger Structur, vom spec. Gew. = 3,280, und B. eine weniger brüchige, dunkel gelblich-olivengrüne vom spec. Gew. 3,252. Beide Varietäten finden sich in Gesellschaft kleiner Octaëder von Chromeisenstein und eines eigenthümlichen, dem Pyrosklerit und Serpentin ähnlichen Minerales in wahrscheinlich untersilurischem Talkschiefer. Die Analyse gab : Chrysolith Olivin.

	SiO_2	FeO	NiO	MgO	CaO	Al_2O_3*)	Y†)	Glühverl.	Summe
A.	41,98	7,39	0,35	49,13	0,06	Spur	0,58	0,82	100,21
B. (a)	40,87	7,39	0,50	nicht best.	nicht best.	Spur	1,27	0,50	—
B. (b)	40,74	7,26	0,39	49,18	0,02	Spur	1,88	0,76	100,18.

*) Mit MnO und CoO. — †) Chromeisenstein und Quarz.

Genth ist der Meinung, dafs der Olivin das ursprüngliche Mineral sei, aus welchem sich Talk, Pyrosklerit, Williamsit, Serpentin (2) und andere Mineralien gebildet haben.

Damour's (3) Analyse des als Gemengtheil im Lherzolith auftretenden *Olivins* von ölgrüner Farbe und vom spec. Gew. = 3,38 ergab :

(1) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 199; J. pr. Chem. LXXXVIII, 257; Rép. chim. pure V, 324. — (2) Bezüglich der Zusammensetzung dieser Mineralien, von denen speciell Genth eine solche Bildung aus Chrysolith vermuthet, vergleiche die betreffenden Artikel. — (3) Vgl. den Bericht über chem. Geol. bei Lherzolith.

SiO_2	MgO	FeO	MnO	Summe
40,59	43,13	13,73	1,60	99,05.

Wasserfreie Silicate mit Basen $RO + R_2O_3$. Lievrit.

Chapman (1) sucht aus den Axenverhältnissen und der chemischen Zusammensetzung des Lievrits Analogieen mit der Peridotsubstanz herauszurechnen. Er findet, dafs die Brachydiagonale ihrer Krystalle sich (wenn für Chrysolith als ∞P das Prisma von 130°2', für Lievrit das von 111°12' zu Grunde gelegt wird) nahezu wie $^3/_2$: 1 und die Hauptaxen nahe wie 5 : 4 verhalten und dafs die chemische Formel für Lievrit, wenn man in diesem den Eisenoxydgehalt mit einem Theil Oxydul als beigemengten Magneteisenstein (wofür der häufig am Lievrit wahrnehmbare starke Magnetismus spreche) betrachte, auch der der Peridotsubstanz nahe komme. Lievrit sei demnach ein Fayalit, nur von abweichendem krystallographischem Habitus.

Epidot (Bagrationit, Orthit, Allanit).

Zepharovich (2) macht vorläufige Mittheilungen über von Ihm am Epidot, und namentlich an dem von Zermatt (?) (dessen Winkel (3) aufserhalb der Grenzen derjenigen Differenzen lagen, auf Grund welcher Kokscharow (4) die Formen der verschiedenen Fundorte dieses Minerals als fast identisch bezeichnet) mit einem neuen zuverlässigen Goniometer wiederholte Messungen. Diesen gemäfs stimmen die nun gefundenen Winkel mit denen von Kokscharow angegebenen überein mit Ausnahme der Neigung von $+P : (\infty P \infty)$, welche Zepharovich um 5 Minuten gröfser fand. Auch fand Dieser an Epidotkrystallen noch zwei neue Gestalten, nämlich $^3/_7 P$ und $5 P ^5/_3$.

Den zahlreichen am Epidot bekannten Formen fügte

(1) Phil. Mag. [4] XXIII, 348. — (2) Jahrb. Min. 1862, 337. — (3) Nach früheren Messungen vgl. Wien. Acad. Ber. XXXIV, 480 (s. Jahresber. f. 1859, 785). — (4) Mat. zur Min. Rufslands III, 268; vgl. Jahresber. f. 1860, 763.

Epidot.

G. vom Rath (1) noch zwei Hemipyramiden (2) + 4P4 und + 5P$^2/_5$ hinzu, welche Er an Krystallen aus dem Zillerthal beobachtete. + 4P4 : + P = 154°47',44'', + 4P4 : ∞P∞ = 96°10'49'', + 4P4 : 0P = 94°24'17''; 5P$^2/_5$: ∞P∞ = 147°20'0,5'' und 5P$^2/_5$: 0P = 103°21'27''.

G. vom Rath (3) untersuchte den oft mit Zoisit verwechselten, in Combinationen von 0P, + 2P∞, + P, + P∞, ∞P∞, (P∞), — P∞, ∞P. — P. in schmalen Klüften des Glimmergneuses im Val Maigels vorkommenden grauen Epidot und fand nach dem Aufschliefsen mit kohlens. Natron :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
A.	39,07	28,90	7,43	24,30	0,10	0,68	100,48
B.	39,97	—	—	—	—	—	—

Nach dem Glühen wird die Farbe des Minerals gelblichweifs und nach sehr starkem, halbstündigem Glühen ändert sich das spec. Gew. desselben von 3,361 zu 3,316 (13°,5 C.).

Grofse, unvollkommen ausgebildete Krystalle eines von der Polk County Mine, East Tennessee, stammenden grauen, ins Bläulichgrüne oder Grünlichbraune spielenden Kalkepidots (vgl. bei Pseudomorphosen von Kupferglanz nach Bleiglanz) von 3,344 spec. Gew. (12° C.) enthielten A. nach Genth (4), B. und C. nach A. Trippel (5) (eine grobkörnige, grünlichweifse, scheinbar etwas zersetzte Varietät) :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	KO	CuO	Glühverl.	Summe
A. a)	40,04	30,68	2,28	0,19	25,11	Spur	—	0,24	0,71	99,20
A. b)	39,73	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B.	—	29,08	2,78	—	23,93	—	Spur	—	0,26	—
C.	43,20	29,60	2,88	—	22,72	—	—	—	0,26	99,22

(1) Pogg. Ann. CXV, 472; im Ausz. Sitzungsber. der niederrhein. Gesellsch. in Verhandl. des naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. u. Westphalens 1862, [2] 51. — (2) Nach Marignac's Stellung; vgl. Jahresber. f. 1861, 988. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIV, 428. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 197; Jahrb. Min. 1862, 603; J. pr. Chem. LXXXVIII, 261; Rép. chim. pure V, 326. — (5) Ebendaselbst. B. wurde mit HFl, C. mit $NaOCO_2$ aufgeschlossen.

Epidot. R. Hermann (1) analysirte einen ceroxydulhaltigen Epidot von Achmatowsk von der Form des Bucklandits (2), welchen Er, da Kokscharow (3) das früher als Bagrationit bezeichnete Mineral mit Orthit vereinigt hat, nunmehr mit jenem Namen belegt. Der Bruch dieses sogenannten Bagrationits ist kleinmuschelig und glänzend, die Masse dicht und kantenscheinig, ihre Härte = 6,5 und das spec. Gew. = 3,46. Die Analyse ergab nach Abzug von beigemengtem Sphen :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	LaO, CeO, DiO	CaO	MgO	HO	Summe
33,88	20,19	9,82	3,82	3,60	17,37	1,98	1,60	97,26.

woraus Hermann schliefst, dafs dieses Mineral durch Zusammenkrystallisiren von 5 Atomen Bucklandit und 1 Atom Uralorthit gebildet worden sei.

Einen derben, pechschwarzen, im Quarz der dieses Mineral und Feldspath führenden Gänge eines porphyrartigen Syenits von Swampscott bei Marblehead in Massachusetts eingewachsenen Orthit vom spec. Gew. 3,69 bis 3,71 (18° C.), analysirte M. Balch (4) mit folgenden Resultaten :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 (5)	FeO	CeO	YO	CaO	MgO	NaO	HO	Summe
1)	33,31	14,73	—	15,82	21,94	1,82	7,85	1,25	nicht best.	1,49	97,71
2)	32,94	33,60		—	20,71	1,32	7,87	1,47	nicht best.	1,49	99,40.

T. S. Hunt (6) hat einen mit Feldspath vergesellschafteten, auf der alten Magneteisensteingrube zu Franklin, New-Jersey, vorkommenden Allanit vom spec. Gew. = 3,84 untersucht und darin gefunden :

(1) Bull. de la soc. imp. des naturalistes de Moscou 1862, 248. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 764. — (3) Ebendaselbst 765. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 348; Chem. News VI, 15; Rép. chim. pure IV, 421; V, 361; J. pr. Chem. LXXXVIII, 190; Chem. Centr. 1863, 223. — (5) Wegen Mangel hinreichenden Materials konnte das Verhältnifs von FeO : Fe_2O_3 nicht bestimmt werden; in der Analyse 1) ist es als FeO aus dem Oxydgehalt berechnet worden. — (6) Aus Proc. Bost. Soc. Nat. Hist. VIII, 57 in Sill. Am. J. [2] XXXIV, 204.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Ce_2O_3	LaO + DiO	CaO	MgO	MnO	X*)
30,20	13,05	18,25	16,60	6,90	11,76	1,70	Spur	1,30.

*) Glühverlust.

Vesuvian (Jewreinowit), A. hellblauer von Frugard und B. brauner von Lupikko bei Pitkäranta in Finnland enthielten (1) : Vesuvian.

	SiO_3	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	KO	NaO	PbO	SnO_2	HO	Summe	Sp. Gew.
A. (1)	35,22	34,18	26,10	2,78	2,02	1,01	0,47	0,01	—	—	101,74	3,386
A. (2)	—	33,67	25,70	3,42	1,06	—	—	0,16	—	—	—	
B.	36,43	35,00	16,84	7,28	4,32	—	—	—	1,06	0,86	101,74	3,374.

Pisani (2) fand den von Bombicci (3) beschriebenen honiggelben octaëdrischen Granat von Elba folgendermaſsen zusammengesetzt : Granat.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO, NaO	Glühverlust	Summe
39,38	16,11	8,65	36,04	1,00	Spur	0,31	101,49.

Vor dem Löthrohr schmilzt er zu einem schwarzen Email, für sich wird er von Salzsäure langsam, nach dem Schmelzen leichter zersetzt.

Granat desselben Fundorts von gelblichweiſser Farbe, vorwaltend O, untergeordnet ∞O und 2O2, mit unvollkommener Spaltbarkeit nach O und ∞O, von der Härte etwa 7,5 und dem spec. Gew. 3,73, beschreibt auch G. Tschermak (4). Uebereinstimmend mit Pisani's Analyse fand Reuter darin :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO, NaO	Summe
39,1	16,2	8,5	35,7	0,04	Spur	99,5.

Kleine stumpfeckige Körner eines blut- bis bräunlichrothen Pyrops von Santa-Fé (New-Mexico) ergaben bei einer Analyse in Genth's (5) Laboratorium : Pyrop.

(1) Nach Mittheilungen von Holmberg in „Verhandl. d. k. Gesellsch. f. d. gesammte Mineralogie zu Petersburg“ 1862, 150 u. 151, die Analysen sind in Arppe's Laboratorium ausgeführt. — (2) Compt. rend. LV, 216; Instit. 1862, 246; Rép. chim. pure IV, 419; J. pr. Chem. LXXXVII, 383; Chem. Centr. 1863, 271. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 766. — (4) Jahrb. Min. 1862, 867. — (5) Sill. Am. J. XXXIII, 196; Jahrb. Min. 1862, 608; J. pr. Chem. LXXXVIII, 260; Rép. chim. pure V, 325.

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Glühverl.	Summe
42,11	19,35	2,62	14,87	0,86	5,28	14,01	0,45	99,00.

entsprechend der Granatformel mit dem Sauerstoffverhältniſs der Basen zur Säure = 1 : 1 : 2.

Feldspath. Allgemeines. Descloizeaux (1) hat seine Untersuchungen über temporäre und permanente Aenderungen in der Lage und dem Winkel der optischen Axen unter dem Einfluſs höherer Temperatur auf verschiedene Glieder der Feldspathfamilie ausgedehnt. Der sogenannte Eisspath von der Somma, Sanidin aus rheinischen Trachyten und denen der Auvergne, Loxoklas von New-York, Mikroklin von Frederiksvärn und Bodenmais, Murchisonit von Devonshire, Hyalophan aus dem Binnenthale verhalten sich optisch beim Erhitzen wie der glasige Feldspath von Wehr in der Eifel (2). Dagegen lassen Albit, Oligoklas, Labradorit und Anorthit keine derartigen Aenderungen ihrer optischen Eigenschaften wahrnehmen. Daraus, daſs auch Brookit und Chrysoberyll (Cymophan) nach längerem Glühen eine Aenderung des Neigungswinkels ihrer optischen Axen erfahren, schlieſst Decloizeaux, daſs eben so wenig dieser Neigungswinkel als auch die Lage der optischen Axen für eine Mineralspecies characteristisch sei, daſs diese optischen Elemente vielmehr von der physikalischen Anordnung der Molecule abhängig seien, welche sie unter dem Einfluſs der Temperatur, der sie ursprünglich ausgesetzt waren oder noch sind, ungeachtet der isomorphen Vertretung anderer Stoffe, angenommen haben.

Adular. G. vom Rath (3) entwickelt auf Hessenberg's (4) Replik bezüglich der Stellung der alpinischen Adular-

(1) Compt. rend. LV, 651; Instit. 1862, 350; Ann. min. [2] 327. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 992. Bezüglich einiger aus dem optischen Verhalten des Feldspaths bei verschiedenen Temperaturen gezogener geologisch wichtiger Schluſsfolgerungen vgl. die Abhandl. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIV, 438. — (4) Min. Notizen in Abhandl. d. Senckenberg'schen naturf. Gesellsch. zu Frankfurt a. M. IV, 44; vgl. auch Jahresber. f. 1861, 992.

vierlinge im Vergleich mit den Bavenoer Zwillingen und bezüglich der Art ihres Verwachsenseins die Gründe, welche Ihn bestimmen, das von Hessenberg nach oben gerichtete Ende jener Vierlinge als dem freien Ende der Bavenoer Krystalle entsprechend anzusehen. Feldspath.

R. Schwalbe (1) hat auf Kenngott's Veranlassung einen halbdurchsichtigen, auf Klüften Eisenoxydhydrat führenden und übrigens farblosen Orthoklas von der Fibia am St. Gotthard analysirt. Das spec. Gew. war = 2,5685. Es wurde gefunden : Gemeiner.

SiO_3	Al_2O_3	KO	NaO	CaO	BaO	MgO	Summe
64,62	18,50	15,58	1,55	0,70	0,17	0,21	101,33.

C. W. C. Fuchs (2) fand mehrere Orthoklase aus den Graniten des Harzes; A. aus dem Granit des Ockerthales von milchweifser Farbe; B. einen grünlichen, frischen aus dem Granit des Meineckenberges; C. Orthoklas aus dem bunten Granit des Meineckenberges von blafsrother Farbe folgendermafsen zusammengesetzt :

	Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A.	2,592 bei 18° R.	66,86	18,48	2,78	1,31	—	7,82	2,55	0,68	100,48
B.	2,58 bei 4° R.	65,45	20,60	1,89	0,46	0,18	7,94	3,24	0,17	99,88
C.	2,573 bei 13° R.	66,42	17,87	2,89	0,52	Spur	7,53	3,65	0,60	99,48

Im Zusammenhange mit seinen Untersuchungen über die Granite Irlands (vgl. Granit, chem. Geol. in diesem Jahresb.) analysirte Haughton (3) A. Orthoklas von Glenveagh von milchweifser Farbe, krystallisirt; B. von Lough Mourne oberhalb Barnesmore Gap, in Knollen eines Glimmerschiefers oder feinkörnigen Gneuses und in Begleitung von Milchquarz und Eisenglanz vorkommend; C. von Castlecaldwell, mit weifsem und schwarzem Glimmer, Quarz, Schörl und Schwefelkies auf Gängen im feinkörnigen Gneus vorkommend. D. Zur Vergleichung

(1) Kenngott's Uebers. d. min. Fortschr. f. d. Jahr 1861, 73. — (2) Jahrb. Min. 1862, 787 u. 788. — (3) Quart. Journ. Geol. soc. XVIII, 410.

analysirter Orthoklas von Leinster in Irland. (Mittel von sieben Analysen.)

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	X*)	Summe
A.	68,20	19,72	0,28	2,59	0,09	0,06	16,30	—	102,24
B.	62,80	16,84	0,96	4,95	0,11	0,46	14,91	—	101,03
C.	63,60	19,32	0,80	0,72	0,14	1,84	13,55	—	99,97
D.	64,59	18,31	—	0,25	0,58	2,75	12,23	0,58	99,29

*) Glühverlust.

Rother Orthoklas A. aus dem Rapakivi des Steinbruches Himmekül bei Pyterlaks in Finnland vom spec. Gew. 2,574 ergab bei Titow's, und hell rosarother Orthoklas B. vom spec. Gew. 2,578 aus den Oligoklasumhüllungen der Feldspathconcretionen (1) ebendaher bei H. Struve's Analyse (2) :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	NaO	KO	HO	Summe
A.	66,20	17,43	Spur	0,41	2,82	12,49	0,46	99,81
B.	67,65	18,30	Spur	0,76	2,99	9,88	0,42	100,00.

O. L. Erdmann (3) wies im Orthoklas von Carlsbad einen Gehalt von Rubidium nach.

Der Feldspath in der Grundmasse des Basaltes (4) vom Kunětitzerberge bei Pardubitz in Böhmen ergab bei E. Jahn's (5) Analyse :

SiO_3	Al_2O_3	KO	CaO	MgO
61,797	23,608	11,212	1,528	1,048

Oligoklas. Fuchs (6) hat auch den in den Graniten des Harzes als Gemengtheil vorkommenden Oligoklas chemisch untersucht und gefunden : A. Im grünen Oligoklas (aus buntem Granit) des Meineckenberges, ohne erkennbare Streifung, und matt. B. in demselben, aber in sehr zersetzten Zustande befindlichen, weifsen pulverigen. C. in dem, aus einem Granitgang des Gabbro im Radauthale genom-

(1) Vgl. den Ber. über chem. Geologie bei Rapakivi unter Granit. — (2) Mém. de l'acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg [7] VI, Nr. 4, 27. — (3) J. pr. Chem. LXXXVI, 448; Dingl. pol. J. CLXVI, 75; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. 1862, 606. — (4) Vgl. chem. Geologie bei Basalt. — (5) Verhandl. der k. k. geol. Reichsanstalt XII, 2. Abtheil., 156. — (6) Jahrb. Min. 1862, 788 u. 789.

menen, durchsichtigen, wasserhellen und häufig gestreiften. Oligoklas.
D. Im etwas alterirten Oligoklas von pinitoïdischem Aussehen aus dem Granit des Ockerthales, durch Schwefelsäure nicht aufschliefsbar und von Härte 4 bis 5.

	Sp. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A.	2,679 bei 18° R.	60,81	21,86	4,21	4,65	—	1,55	5,89	0,70	99,67
B.	—	62,96	21,46	4,33	1,54	0,02	2,30	5,28	2,18	99,97
C.	2,595 bei 7° R.	65,83	20,46	Spur	0,71	Spur	6,94	5,89	0,88	99,71
D.	2,621 bei 6° R.	61,84	18,96	4,58	1,20	0,41	3,07	6,92	2,82	99,80

Für C. hebt Fuchs hervor, dafs zwar das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 1 : 3,4 : 12,5 mehr für Orthoklas, die Zwillingsstreifung jedoch wie seine übrigen physikalischen Eigenschaften, auch das Zusammenvorkommen mit einem entschieden abweichend aussehenden Orthoklas für Oligoklas spräche.

Haughton (1) analysirte A. Oligoklas von Garvary Wood, bei Castlecaldwell (Grafschaft Fermanagh, Irland), von perlgrauer Farbe, durchscheinend und zwillingsstreifig, aus Granit. B. Oligoklas von nicht genau bekanntem Fundort, aus einem in Syenit übergehenden Granit, wie er bei Black Gap, Pettigo und Kilraine bei Ardara vorkommt. — C. Oligoklas von Ytterby, zur Vergleichung analysirt.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	FeO	MnO	Summe
A.	60,56	24,40	0,40	5,96	0,04	6,46	1,76	—	—	99,58
B.	59,28	22,96	1,94	4,65	0,21	6,48	2,38	0,10	0,32	98,32
C.	63,66	23,45	—	3,53	0,05	7,91	1,59	—	—	100,19

H. Struve (2) hat gelegentlich seiner Untersuchung des Rapakivis (3) (Steinbruch Himmekül) bei Pyterlaks in Finnland den darin auftretenden, Orthoklasknollen umgebenden weifsen und stark glasglänzenden Oligoklas mit folgenden Resultaten analysirt :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	KO	NaO	HO	Summe
60,90	24,32	5,78	1,87	6,51	0,62	100,00.

(1) Quart. Journ. Geol. soc. XVIII, 412. — (2) Mém. de l'acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg [7] VI, Nr. 4, 11. — (3) Vgl. den Ber. über chemische Geologie unter Granit.

Ein auf Gängen im primitiven Gneusgebirge des Limousin in Frankreich vorkommender oligoklasartiger Feldspath ergab bei Le Play's (1) Analyse :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO *)	CaO**)	MgO	X†)	HO	Y††)	Summe
62,8	24,3	0,0	5,4	0,0	3,5	3,2	0,0	0,8	100.

*) An SiO_3 gebunden, in 1 Grm. bestimmt. — **) An CO_2 gebunden, in 10 Grm. bestimmt. — †) Alkali. — ††) Verlust und nicht bestimmte Substanzen.

Labradorit. A. Streng (2) analysirte A. sehr frisch aussehenden Labradorit mit starker Zwillingsstreifung, aus einem grobkörnigen quarzhaltigen Gabbro von der Baste im Harz. B. einen feinkörnig-krystallinischen bis dichten von weifser Farbe, ebenfalls aus grobkörnigem Gabbro ebendaher.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe	Spec. Gew.
A.	50,60	29,62	2,13	13,86	0,53	1,21	2,65	1,22	101,82	2,72 bei 15°,5 C.
B.	50,65	27,55	0,15	13,06	0,30	2,09	2,53	2,97	99,30	2,77 bei 15°,5 C.

Aus dem ziemlich hohen Wassergehalt schliefst Streng auf eine beginnende Umwandlung des Minerals.

Kjerulf (3) analysirte graulichweifsen, nicht ganz reinen Labradorit aus dem körnigen Labradorfels von Fröningen am Lärdalsfjord in Norwegen. Er fand :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	X*)	Summe
55,76	28,59	0,52	10,50	0,12	1,91	0,77	0,42	98,5

*) Glühverlust.

Anorthit. A. Streng (4) fand deutlich krystallinischen, weifsen und durchsichtigen bis durchscheinenden, muschelig brechenden und mit Einer vollkommenen Spaltungsrichtung versehenen Anorthit aus dem Protobastitfels (5) vom unteren Radauberge am Harz aus :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
45,87	34,81	0,59	16,52	0,83	0,40	1,45	0,87	100,84

zusammengesetzt.

Seine Härte ist = 6. Spec. Gew. = 2,76. Der Bruch ist von Glasglanz, die Hauptspaltungsfläche mit perlmutter-

(1) Ann. chim. phys. [3] LXIV, 460. — (2) Jahrb. Min. 1862, 936. — (3) Daselbst 144. Im Nachtrag zu Kjerulf's Abhandl. über die bisherigen Ergebnisse der geol. Untersuchung Norwegens, ebendas. 129. — (4) Jahrb. Min. 1862, 524. — (5) Vgl. diesen Ber. unter chem. Geologie.

artigem Schimmer. Vor dem Löthrohre schmilzt er nicht ganz leicht zu einem farblosen Glase und von Salzsäure wird er vollständig ohne Gallertbildung zersetzt.

Derselbe analysirte auch eine dichte labradoritähnliche Modification desselben Minerals, welche von geringerer Härte als 6 unter der Lupe als mikrokrystallinisches Aggregat erschien. Sie ist an den Kanten durchscheinend, von graulich- oder grünlich-weifser Farbe und findet sich in den mit Schillerstein oder Serpentin gemengten Varietäten des Schillerfelses (1). Die Zusammensetzung war :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
42,01	28,63	2,23	19,11	Spur	1,12	0,76	5,03	98,89.

Streng schliefst hieraus, dafs das dichte Mineral ein durch Wasseraufnahme aus dem krystallinischen Anorthit entstandenes Umwandlungsproduct sei.

Staurolith.

A. Mitscherlich (2) hat, durch Rammelsberg's (3) Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Stauroliths veranlafst, dieses Mineral, welches nach Seiner Methode des Aufschliefsens von Silicaten (4) noch leichter als Turmalin angegriffen wird, bezüglich des Gehaltes an verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens controlirt. Er fand gar kein Eisenoxyd darin, aber

1) im Staurolith vom St. Gotthardt . . . . . 13,58 pC. FeO
2) „ „ von Airolo 13,73
3) „ „ ebendaher, anderer Fundort . . 14,40
4) „ „ aus der Bretagne . . . . 14,41.

Ein Staurolith von Canton Mine, Georgia, in kleinen gelblich- oder zimmtbraunen Krystallen, an denen nur die Flächen ∞P und $\infty \breve{P} \infty$ zu erkennen waren, vom spec. Gew. = 3,792, ergab bei Genth's (5) Analysen :

	SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	MnO	MgO	CuO u. AgO (6)	Glühverl.	Summe
1)	28,72	0,88	49,02	9,34	6,49	n. best.	3,19	Spur	1,91	99,55
2)	28,87	0,94	49,42	9,64	7,41		3,29	Spur	1,25	100,82
3)	28,88	0,70	49,20	9,55	7,66	0,15	3,17	Spur	1,25	100,56.

(1) Vgl. diesen Jahresber. unter chem. Geologie. — (2) J. pr. Chem. LXXXVI, 12; Chem. Centr. 1862, 593; Rép. chim. pure V, 16. (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 998. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 641. — (5) Sill Am. J. [2] XXXIII, 198. — (6) Dieser Staurolith kommt mit Kupfer- und Bleierzen vergesellschaftet vor.

Bezüglich der Deutung dieser Analysen, in denen das Verhältnifs (1) von FeO : Fe_2O_3 nicht bestimmt worden, mufs auf die Mittheilung Genth's verwiesen werden.

Wernerit. Damour (2) analysirte (3) A. Wernerit (s. g. Mejonit) von der Somma. B. solchen (s. g. Paranthin) von Arendal. C. ebensolchen (s. g. Dipyr) von Pouzac, Ariège, Pyrenäen, mit folgenden Resultaten :

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	X*)	Y**)	Summe	RO : R_2O_3 : SiO_3
A.	41,80	30,40	19,00	0,46	2,51	0,86	3,17	0,46	98,66	1 : 2 : 3
B.	50,30	25,08	14,08	—	5,98	1,01	3,25	—	99,70	1 : 2 : 4
C.	56,22	23,05	9,44	—	7,68	0,90	2,41	—	99,70	1 : 2 : 6

*) Flüchtige Substanz, HO mit Spuren von SO_3. — **) Unangegriffener Rest.

Bringt man mit diesen Analysen noch die von Hermann (4) und von vom Rath (5) bezüglich einiger von Bolton und New-York stammenden Varietäten, für welche das Sauerstoffverhältnifs = 1 : 3 : 5 ist, in Verbindung, so meint Damour, dafs ähnlich wie bei der Feldspathgruppe das Glied (RO, R_2O_3), so auch bei der Werneritgruppe ein characteristisches Glied (3 RO, 2 R_2O_3) mit verschiedenen Mengen Kieselsäure verbunden gedacht werden müsse. Demgemäfs zerfalle der Wernerit in die vier Typen :

1) Mejonit = (3 RO, 2 R_2O_3) 3 SiO_3
2) Paranthin = (3 RO, 2 R_2O_3) 4 SiO_3
3) Skapolith = (3 RO, 2 R_2O_3) 5 SiO_3
4) Dipyr = (3 RO, 2 R_2O_3) 6 SiO_3

für welche RO = CaO, NaO, KO sei.

Skapolith (Esmarkit von Brakke). Pisani (6) bemerkt, dafs mit dem Namen Esmarkit (A. Erdmann) von Brakke in der Nähe von Brevig in Norwegen zwei ganz verschiedene Mineralien bezeichnet würden. Das Eine, von Erdmann gemeinte, sei ein umge-

(1) Vgl. hierüber Rammelsberg's Untersuchungen Jahresber. f. 1861, 998. — (2) Instit. 1862, 21; Jahrb. Min. 1862, 488. — (3) Nach Deville'scher Methode durch Aufschliefsen mit gewogenen Mengen von CaO und nachherigem Aufschliefsen mit NO_5. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 779. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1853, 800. — (6) Compt. rend. LV, 450; Instit. 1862, 295; Rép. chim. pure IV, 420; J. pr. Chem. LXXXVIII, 126.

wandelter Cordierit; das Andere besitze zwei zu einander rechtwinkelige Spaltungsrichtungen, habe das spec. Gew. = 2,69, sei von grünlich-weifser Farbe und stimme in der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften mit dem Skapolith überein. Die Analyse desselben ergab :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
48,78	32,65	0,87	13,32	1,15	2,59	0,63	1,30	101,29.

C. W. C. Fuchs (1) fand für einen in neunseitigen, stark den Prismenkanten parallel gestreiften dunkelbraunen bis schwärzlichen Turmalin vom spec. Gew. = 3,11 aus dem Granit der Rofstrappe am Harz folgende Zusammensetzung : Turmalin.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Fl*)	BO_3**)	HO	Summe
37,15	34,54	4,65	9,70	0,38	0,65	2,71	2,47	1,79	5,44	1,03	100,51.

*) Direct als CaFl bestimmt. — **) Nach Stromeyer's Methode (Ann. Ch. Pharm. C, 82) bestimmt.

A. Mitscherlich (2) hat, durch Seine Methode des Aufschliefsens von Silicaten vermittelst Schwefelsäure in geschlossenen Glasröhren (3) dazu befähigt, verschiedene von Rammelsberg (4) analysirte Turmalinvarietäten auf ihren Gehalt an Eisenoxyd und Eisenoxydul mit übermangans. Kali geprüft und gelangt zu dem Resultat, dafs die von Ihm untersuchten Varietäten kein Eisenoxyd, sondern das Eisen nur in der Form von Oxydul enthalten. In Folge dessen sei auch das Mangan nur als Oxydul in den Turmalinen enthalten. So fand Mitscherlich im Turmalin von Godhaab in Grönland 4,6 pC. FeO; in dem

(1) Jahrb. Min. 1862, 800. — (2) J. pr. Chem. LXXXVI, 1; Chem. Centr. 1862, 593; Rép. chim. pure V, 16. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 641. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 742. Rammelsberg hatte die Oxydationsstufen nach Chenevix' Methode durch Aufschliefsen mit Boraxglas und Anwendung von metallischem Kupfer oder Goldchlorid fehlerhaft bestimmen müssen. Bei Mitscherlich's Methode des Aufschliefsens war im Turmalin (übereinstimmend mit Rammelsberg's und gegen Hermann's Angaben, vgl. Jahresber. f. 1851, 810) keine Kohlensäure, statt deren aber Chlorwasserstoff bemerkbar. Turmalin von Gouverneur enthielt bei einer Bestimmung 0,93 pC. Chlor.

Turmalin. vom St. Gotthard 1) 5,66 und 2) 5,93, in dem von Bovey-Tracy 1) 16,30 und 2) 16,06, im Turmalin vom Sonnenberge bei Andreasberg 1) 17,29 und 2) 17,14, in dem von Sarapulsk bei Mursinsk 1) 7,54, 2) 7,65, 3) 7,57 und in dem von Brasilien 6,74 pC. FeO.

Dadurch erleiden die von Rammelsberg angegebenen Formeln bedeutende Veränderungen, und Mitscherlich zeigt, dafs wenn man in Rammelsberg's Analysen der verschiedenen Turmalingruppen alles Eisenoxyd auf Oxydul berechnet, diese Gruppen, so lange keine Beweise für eine Isomorphie bor- und kieselsaurer Verbindungen beigebracht sein werden (die Borsäure als basisch betrachtet), in der Formel $2RO, SiO_2 + 3[R_2O_3(BO_3), SiO_2]$ mit dem Sauerstoffverhältnifs aller Basen $+ BO_3 : SiO_2 = 11 : 8$ ihren einheitlichen Ausdruck fänden. Nur die Manganturmaline, deren Analysen übrigens unter sich bedeutende Schwankungen wahrnehmen lassen und für welche neue Untersuchungen wünschenswerth sind, weichen wesentlicher von der gegebenen Formel ab. Diese entsprechen der Formel $RO, SiO_2 + 4[Al_2O_3(BO_3), SiO_2]$.

Glimmer (Kaliglimmer). Wie die Turmaline (vgl. diese) hat A. Mitscherlich (1) auch verschiedene Glimmer auf ihren Gehalt an verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens geprüft. Er fand :

1) im Kaliglimmer von Broddbo	5,24	pC. FeO	und	8,39	pC. Fe_2O_3
2) „ „ „ Cheslew	2,99	„ „	„	2,97	„ „
3) „ Lithionglimmer von Altenberg	7,76	„ „	„	1,66	„ „
4) „ „ „ Zinnwald	10,10	„ „	„	1,16	„ „
5) „ Magnesiaglimmer von Miask	15,32-15,39	„ „	„	2,53-1,97	„ „
6) „ „ vom Vesuv	7,03	„ „	„	3,00	„ „

Diese Mengen, in die Analysen der betreffenden Glimmer eingeführt, liefern folgende Sauerstoffproportionen :

	RO	: R_2O_3	: SiO_3
für 1) in H. Rose's Analyse	3	: 18	: 27
„ 2) in Rammelsberg's Analyse	8	: 18	: 42
„ 3) in H. Rose's Analyse	30	: 18	: 60
„ 4) in Chodnew's Analyse	21	: 18	: 39

(1) J. pr. Chem. LXXXVI, 9; im Ausz. Chem. Centr. 1862, 593; Rép. chim. pure V, 16.

Schwarzer, an der Zusammensetzung der Granite von Donegal in Irland (vgl. chem. Geol. dieses Jahresber.) theilnehmender, beim Verwittern grün werdender Glimmer wurde von Haughton (1) analysirt. Glimmer.

A. von Glenveagh. B. von Ballygihen. C. von Garvary Wood aus Gängen im Gneus. D. von Castlecaldwell ebenfalls auf Gängen im Gneus, mit Orthoklas und Schörl vorkommend, zersetzt und deswegen grün.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO_3	CaO	MgO	NaO	KO	FeO	MnO	X*)	Summe
A.	36,16	19,40	26,31	0,58	4,29	0,48	9,00	0,62	0,40	2,40	99,64
B.	36,20	15,95	27,19	0,50	5,00	0,16	8,65	0,64	1,50	3,90	99,69
C.	44,40	21,52	10,72	2,70	6,14	0,74	6,18	3,96	1,28	1,20	98,84
D.	31,60	19,68	23,35	0,45	7,03	0,74	3,90	4,04	1,20	8,68	100,67

*) Glühverlust.

Weifsen, auf Gängen im Granit von Donegal mit Orthoklas, Schörl und Beryll vorkommenden Glimmer, welcher optisch-zweiaxig ist und mit dem Margarodit von Leinster (2) übereinstimmt, untersuchte Derselbe (3).

A. von Castlecaldwell, Prismenkantenwinkel = 125°. Winkel der optischen Axen = 72°20′. — B. von Ballygihen (Dooish Mountain), Prismenkantenwinkel = 120°. Winkel der optischen Axen = 62°10′ bis 65°10′.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	FeO	MnO	X*)	Summe
A.	44,80	29,76	8,80	0,45	0,71	0,32	12,44	—	0,48	2,00	99,76
B.	45,24	35,64	2,24	0,51	0,71	0,54	10,44	0,70	0,24	4,00	100,26

*) Glühverlust.

Das Aequivalentverhältnifs von HO : RO : R_2O_3 : SiO_3 berechnet Haughton = 1 : 1 : 2 : 3, entsprechend der Formel : RO, SiO_3 + 2 (Al_2O_3, SiO_3) + HO.

Der lebhaft glänzende, dunkelschwarze, theils in feinen Schuppen, theils in sechsseitigen Tafeln im Rapakivi des Steinbruchs Himmekül bei Pyterlaks in Finnland als Gemengtheil vorkommende Glimmer, welcher in dünnen Lamellen braun durchscheinend, gepulvert grau-grün ist und

(1) Quart. Journ. Geol. soc. XVIII, 413. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 950. — (3) Quart. Journ. Geol. soc. XVIII, 414.

Glimmer. beim Glühen unter Wasserverlust braunroth wird, enthielt nach H. Struve's (1) Analyse :

SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
32,73	1,93	13,49	15,41	23,39	0,84	1,77	8,73	0,48	0,75	99,52.

Bei heftigem Glühen schmilzt dieser Glimmer zu einer dunkelbraunen magnetischen Masse. Mit Salzsäure und Schwefelsäure wird er vollständig unter Hinterlassung von Kieselsäure in der Form der angewandten Substanz zersetzt. Demnach stimmt dieser Glimmer mit Soltmann's Lepidomelan überein.

C. W. C. Fuchs (2) untersuchte einen, in Form sechsseitiger, im Granit vom Meineckenberg im Harz als Gemengtheil vorkommenden schwarzen Glimmer, welcher vor dem Löthrohr schwer schmelzbar ist und graue Farbe annimmt und welcher von Schwefelsäure nicht vollständig zersetzt wird. Das Mineral enthielt :

SiO_3	Al_2O_3	O_3Fe_2	Mn_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Fl	HO	Summe
45,02	35,00	6,67	1,75	0,13	3,08	3,89	1,04	1,16	3,31	101,05.

Sein spec. Gew. war = 3,123. Fuchs rechnet es zur Gruppe des Kaliglimmers.

Magnesia-glimmer. Rammelsberg (3) analysirte einen hell-braunen Glimmer von Gouverneur, St. Lawrence County, New-York, welcher in dünnen Blättchen durchsichtig und ungefärbt erscheint und nach Kenngott (4) das spec. Gew. = 2,81 hat. Er enthielt :

Fl	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	KO	NaO	Glühverl.	Summe
2,93	41,96	13,47	2,12	0,55	27,12	0,34	9,87	Spur	0,60	98,96.

Daraus berechnet Rammelsberg das Sauerstoffverhältniſs von $RO : R_2O_3 : SiO_2 = 2 : 1 : 3$ und die Formel für Kieselsäure $= SiO_2 : 6(2RO, SiO_2) + 2R_2O_3, 3SiO_2$.

Rammelsberg macht darauf aufmerksam, daſs dieser Glimmer vielleicht derselbe sei, welchen Meitzen-

(1) Mém. de l'acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg [7] VI, Nr. 4, 28. — (2) Jahrb. Min. 1862, 795. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIV, 758. — (4) Wien. Acad. Ber. XII, 717.

dorff (1) als von Jefferson County (an Lawrence County grenzend) untersuchte, und sehr ähnlich dem von Edwards (Lawrence County) stammenden und von Craw (2) analysirten Glimmer sei. Magnesiaglimmer.

Ein in Form accessorischer Bestandmassen im Gabbro der Steinbrüche des Radauthales im Harz vorkommender, mit dichtem Labradorit verwachsener, schön rothbrauner, lebhaft glänzender, nur in ganz dünnen Blättchen durchsichtiger Glimmer vom spec. Gew. 3,04 und der Härte 2 bis 3 wurde von A. Streng (3) analysirt :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Fl	Summe
36,17	18,09	8,70	13,72	0,52	11,16	7,59	Spur	2,28	0,36	98,59.

Er berechnet daraus das Sauerstoffverhältniſs von RO : R_2O_3 : SiO_3 = 2,4 : 3 : 5,1 oder das von (RO + R_2O_3) : SiO_3 = 1 : 0,93, d. h. 1 : 1 und rechnet ihn zur Species Magnesiaglimmer.

Ueber die chemische Constitution des Magnesiaglimmers vgl. bei Hornblende.

Bezüglich des Vorkommens von Hunterit (4) in Pegmatitgängen eines wahrscheinlich sehr jungen Gneuses aus der Gegend von Nágpur in Centralindien giebt Houghton (5) Nachrichten. Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Hunterit.

In der Nähe von Hove bei Brighton kommt in einem alten Steinbruch der oberen flintreichen Kreide ein weiſses, Klüfte ausfüllendes, bröckeliges und weiches Mineral von erdigem Bruch und geringem spec. Gew. vor, welches nach den Untersuchungen von J. H. und G. Gladstone (6) aus Kollyrit (Hovit).

SiO_3	Al_2O_3	CO_2	CaO	HO u. Verlust	Summe
14,49	47,44	0,79	0,89	36,39	100,00

(1) Pogg. Ann. LVIII, 157; Rammelsberg's Mineralchemie, 667. — (2) Sill. Am. J. [2] X, 396; Rammelsberg's Mineralchemie, 667. — (3) Jahrb. Min. 1862, 952. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1859, 789. — (5) Phil. Mag. [4] XXIII, 50, nach einem Briefe Hislop's. — (6) Phil. Mag. [4] XXIII, 461; Chem. Centr. 1862, 666; J. pr. Chem. LXXXVIII, 350; Rép. chim. pure V, 362.

(Hovit.) besteht; es entspricht demnach der Formel des Kollyrits, wiewohl mit 1 Atom Wasser weniger. Dieses Mineral zeigt sich jedoch, von verschiedenen Stellen genommen, in seinen physikalischen Eigenschaften eben so schwankend, als in seiner chemischen Zusammensetzung. Verschiedene Proben desselben gaben bei der Analyse folgende Resultate :

	1.	2.	3.	4.	5.
SiO_3	3,4	6,22	5,87	5,41	5,80
Al_2O_3	60,5	41,04	39,58	36,32	40,51
CO_2	—	10,91	14,77	18,15	14,14
CaO	—	7,37	11,22	11,62	9,18
CaO, CO_2	0,6	—	—	—	—
HO, Verlust	35,5	33,16, 1,30	28,56	29,16	30,87
	100,00	100,00	100,00	100,66	100,00.

In allen Proben von 2. bis 4. ist Kohlensäure in einem viel gröfseren Verhältnisse vorhanden, als nöthig ist, um die Kalkerde zu neutralisiren. Da das Mineral in Wasser suspendirt und unter der Einwirkung eines Stromes Kohlensäure kein Kalkbicarbonat (nur 0,8 pC.) abgab, da ferner bei Versuchen, ähnliche Verbindungen künstlich darzustellen, ein Doppelcarbonat von Thonerde und Kalk erhalten wurde, in welchem das Verhältnifs der Kohlensäure zum Kalk = 3 : 1, in einem zweiten Versuch aber nahe dem im natürlichen Mineral war; da ferner bei bis zur dunklen Rothgluth steigender Temperatur fast alle Kohlensäure aus dem Mineral ausgetrieben wurde, so glauben J. H. und G. Gladstone, dafs dieses aus einem Gemenge von Kollyrit mit einem wasserhaltigen natürlichen Thonerde-Kalkcarbonat bestehe, für welches Sie den Namen Hovit vorschlagen.

Pyrophyllit. Ein von G. Munger in Carbonton, Moore County, North Carolina, zur Fabrikation von Schreibstiften (auf Schiefer) benutzter Pyrophyllit, welcher in der Nähe jenes Ortes vorkommt und vom spec. Gew. 2,82 ist, wurde

unter der Leitung G. J. Brush's (1) von S. T. Tyson A. und O. D. Allen B. analysirt. Diese fanden :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	HO
A.	65,93	29,54		5,40
B.	66,25	27,91	1,08	5,25

Williamsit von Wood's Mine, Lancaster County, Pa, welcher nach Genth's (2) Ansicht aus Chrysolith gebildet worden und noch die körnige Structur dieses, hie und da auch noch glänzende Körnchen scheinbar unveränderten Chrysoliths und auch kleine Körnchen von Chromeisenstein einschliefst, enthielt nach Genth (3) : Wasserhaltige Silicate mit Basen RO. Williamsit.

SiO_3	MgO	CaO	MnO	FeO	NiO	Al_2O_3	X *)	Glühverl.	Summe
43,87	38,62	0,02	Spur	7,17	0,27	0,31	0,57	9,55	100,88.

*) Chromeisenstein.

Ein ebenfalls aus der Umwandlung des Chrysoliths hervorgegangener Serpentin von Webster, North Carolina, hatte nach Demselben (4) folgende Zusammensetzung : Serpentin.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	MnO	NiO	CaO	X*)	Glühverl.	Summe
43,87	0,31	7,17	38,62	Spur	0,27	0,02	0,57	9,55	100,88

*) Chromeisenstein.

Ein in Arppe's Laboratorium analysirter grüner Serpentin (5) von Lupikko bei Pitkäranta (vgl. bei Metaxoit) vom spec. Gew. = 2,49 enthielt :

SiO_3	MgO	FeO	Al_2O_3	KO	HO	Summe
42,40	39,91	3,81	0,30	0,48	12,79	99,69.

Nach Genth's (6) Analyse besteht ein milch- bis bläulichweifser, wachsglänzender Kerolith von Harford County, Md., aus : Kerolith.

	SiO_3	MgO	FeO	HO	Summe
1. (7)	51,20	26,81	0,22	—	—
2.	51,09	28,28	0,23	20,91	100,51
3.	51,02	27,91	0,26	—	—

(1) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 218. — (2) Vgl. bei Chrysolith. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 201. — (4) Ebendas. 203. — (5) Nach Holmberg's Mittheilungen in „Verhandl. der k. Gesellsch. f. d. ges. Mineralogie in Petersburg" 1862, 149. — (6) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 203. — (7) 1. ist mit SO_3, 2. und 3. mit NaO, CO_2 aufgeschlossen worden.

Apophyllit.

Schwefelgelber bis weifser Apophyllit vom spec. Gew. 2,4 aus dem Granit von Pyterlaks (1) stammend, enthielt nach W. Beck (2):

	SiO_3	CaO	KO	Fl	HO	Summe
1)	52,06	24,79	5,38	0,84	16,51	99,58
2)	52,19	25.20	6,12	nicht best.	16,44	99,95.

Blum (3) beschreibt aufsergewöhnlich grofse Apophyllitkrystalle der Combination 0P : ∞P∞ . P, welche in Begleitung von Stilbit in Drusenräumen eines Melaphyrmandelsteines von Poonah in Hindostan vorkommen.

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3 + RO. Stilbit.

An kleinen, gut spiegelnden Krystallen des Stilbits aus den Klüften eines hornblendereichen Dioritschiefers vom Drun am St. Gotthard fand G. vom Rath (4) die Combinationen : (∞P∞) (der vollkommensten Spaltungsfläche parallel), ∞P∞ (Miller's Fläche T), + P∞, — P∞, (P∞) mit den Neigungen : + P∞ : — P∞ = 128°27', — P∞ : ∞P∞ : 117°45', + P∞ : ∞P∞ = 113°37', (∞P∞) : (P∞) = 111°40' und (P∞) : — P∞ = 147°31', abweichend von G. Rose's, Miller's und Dufrénoy's Angaben (5). Den schiefen Axenwinkel berechnet vom Rath zu 92°33' für die von Ihm angenommene Stellung.

Analcim.

Sartorius von Waltershausen (6) theilt eine Notiz Seebach's mit, welcher zufolge auf Klüften und der Oberfläche von wahrscheinlich den Gargasmergeln des Gault im Weenzener Bruch bei Duingen angehörenden Thoneisensteinblöcken Analcim in der Form des reinen Leucitoëders vorkommt.

(1) Dieser Apophyllit fand sich auch unter den Bruchstücken, welche beim Behauen des zur Alexandersäule zu Petersburg verwendeten und von demselben Fundort stammenden Monolithen abfielen. — (2) Verhandl. d. k. Gesellsch. f. d. gesammte Mineralogie zu Petersburg 1862, 92. — (3) Verhandl. des naturhist.-medicinischen Vereins zu Heidelberg 1862, III, 1. — (4) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIV, 441. — (5) Weil die Flächen des Stilbits etwas gekrümmt zu sein pflegen. — (6) Nachr. d. Univ. u. d. k. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1862, 334.

Kenngott (1) hat Beobachtungen über Combinationen und Streifungen an Harmotomkrystallen von Andreasberg, Oberstein, Strontian und Kongsberg angestellt und entwickelt die Wahrscheinlichkeitsgründe, welche Ihn zur Annahme des rhombischen Systems (2) für diese Mineralspecies führen. Dasselbe System nimmt Er (3) auch für Phillipsit vom Vesuv, Monte Somma oder Capo di Bove bei Rom in Anspruch. Harmotom.

G. J. Brush (4) hält die von C. U. Shepard (Hitchcock's Geology of Vermont, Vol. I, p. 483) als Adamsit bezeichnete, glimmerähnliche, im Glimmerschiefer von Derby (Vermont) vorkommende, unelastisch-biegsame Substanz sowohl ihren physikalischen Eigenschaften als der chemischen Zusammensetzung nach für Margarodit. Brush fand darin : Margarodit.

SiO_3	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	Alkalien *)	Glühverl.	Summe
47,76	36,29	0,24	1,85	8,77	5,09	100,00.

*) Aus der Differenz.

Rammelsberg (5) fand als Mittel zweier Analysen des Paragonits vom St. Gotthard (Muttergestein des Cyanits daselbst) : Paragonit (Natronglimmer).

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	NaO	KO	HO	Summe
46,81	40,06	Spur	0,65	1,26	6,40	Spur	4,82	100.

J. Oellacher (6) hat auf Kenngott's Veranlassung ein grünes, kleinschuppiges und glimmerartiges Mineral (7), welches nach dem Fundort : Pregratten im Pusterthale „Pregrattit“ genannt worden, vom spec. Gew. = 2,895 Pregrattit (Natronglimmer).

(1) Kenngott's Uebers. der mineralog. Forsch. f. d. Jahr 1861, 57. — (2) Naumann (vgl. Elem. d. theoret. Krystallogr. 1856, 153 u. 154) hält es für möglich, daſs die Formen und die Zwillingsbildungen des Harmotoms als quadratische rhombotype Hemiedrieen zu deuten seien. — (3) Kenngott's Uebers. d. mineralog. Forsch. f. d. Jahr 1861, 58. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 216. — (5) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIV, 761. — (6) Kenngott's Uebers. der mineral. Forsch. im Jahre 1861, 58; Jahrb. Min. 1863, 197. — (7) Vor dem Löthrohr geglüht bläht es sich ähnlich wie Vermiculith auf.

Pregrattit. und der Härte = 3 ist, mit folgenden Resultaten analysirt :

SiO_3	Al_2O_3	KO	NaO	FeO	CaO	MgO	Cr_2O_3	HO	Summe
44,65	40,41	1,71	7,06	0,84	0,52	0,37	0,10	5,04	100,70.

Er stellt dafür, indem Er aufser Kali, Natron und Thonerde die übrigen Basen wie auch das Wasser für unwesentlich hält, die Formel : $2\left\{\begin{matrix}{}^6/_7\,NaO\\{}^1/_7\,KO\end{matrix}\right\}SiO_2 + 3(2\,Al_2O_3, 3\,SiO_2)$ auf.

Kenngott (1) entwickelt dagegen die Gründe, welche Ihn den Wassergehalt des Pregrattits als wesentlich anerkennen lassen.

Dasselbe Mineral bespricht auch Rammelsberg (2), welcher geneigt ist, es zum Paragonit zu stellen (vgl. diesen).

Margarit (Barytglimmer). Rammelsberg (3) hat den früher von Oellacher (4) schon analysirten sogenannten Margarit aus dem Pfitschthale bei Sterzing in Tyrol nochmals, wenn auch nur theilweise untersucht und fand :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	BaO	CaO	KO	NaO	HO
43,07	32,79	1,85	0,31	2,90	5,91	0,23	nicht best.		4,26 .

Bezüglich Brush's (5) Bemerkung, dafs O. D. Allen keinen Baryt, sondern nur eine Spur Strontian in dem Margarit von Sterzing gefunden habe, glaubt Rammelsberg, dafs Brush nicht das richtige Material gehabt habe.

Fahlunit. Das von Thomson Bonsdorffit genannte Mineral (Auralit) vom Bischofsacker bei Abo wurde in Arppe's (6) Laboratorium analysirt. Es wurde darin gefunden :

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	KO	HO	Summe
41,76	31,25	8,35	0,30	4,73	1,78	1,50	10,44	100,11

Der Bonsdorffit ist demnach mit Fahlunit identisch.

(1) Kenngott's Uebers. der mineralog. Forsch. für das Jahr 1861, 53. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIV, 760. — (3) Ebendas. 742. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1009. — (5) Ebendas. Anm. 1. — (6) Verhandl. d. k. Gesellsch. f. d. gesammte Mineralogie zu Petersburg 1862, 152.

Pisani (1) fand in dem von Shepard Rastolyt (2) genannten glimmerähnlichen Minerale von Monroe (Orange County, New-York) : Rastolyt.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	Summe
34,98	21,88	28,44	6,24	9,22	100,76.

Nach den physikalischen Eigenschaften (unelastische Biegsamkeit der schwer zu trennenden, wie aufgeschichtet erscheinenden, schwach perlmutterglänzenden, graulichen, etwas broncefarbenen Tafeln) und dem chemischen Verhalten (Zersetzbarkeit durch Salzsäure) glaubt Pisani, dafs der Rastolyt ein dem Ripidolith nahe stehendes Mineral sei.

Ein bei Lupikko, einige Werst südlich von Pitkäranta in Finnland, im grünen Serpentin vorkommendes metaxitartiges und von Arppe als Metaxoit bezeichnetes Mineral enthielt nach den Analysen A. und B. von G. Asp, und C. von C. G. Hällsten (3) : Metaxoit.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MgO	CaO	HO	Summe
A.	38,69	9,68	4,7	—	15,28	—	12,97	—
B.	37,90	9,78	6,73	2,05	12,23	18,79	12,76	100,24
C.	40,63	10,17	6,78	—	12,88	16,03	12,88	—

Das spec. Gew. beträgt 2,58 bis 2,61; die Farbe des Minerals ist schwach grünlichblau bis weifs; Härte zwischen der des Kalkspaths und Gypses. Es ist theils scheinbar amorph, theils radial faserig und kugelig abgesondert.

Ein im Perm'schen Bergwerksbezirk am Ural in der Paligorischen Distanz auf der zweiten Grube am Flüfschen Popowka gefundenes, asbestartiges, weifses Mineral vom spec. Gew. 2,217 wurde von T. v. Ssaftschenkow (4) analysirt und Paligorskit genannt. Es enthielt : Paligorskit.

(1) Compt. rend. LIV, 686; Chem. Centr. 1862, 876; Jahrb. Min. 1863, 366. — (2) Sill. Am. J. [2] XXIV, 128; vgl. Rammelsb. Mineralchemie 880. — (3) Verhandl. der k. Gesellsch. f. d. gesammte Mineralogie zu Petersburg 1862, 145; im Ausz. Jahrb. Min. 1863, 200. — (4) Verhandl. d. k. Gesellsch. f. d. gesammte Mineralogie zu Petersburg 1862, 102; im Ausz. Jahrb. Min. 1863, 199.

SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	HO	X*)	Summe
52,18	18,32	8,19	0,59	12,04	8,46	99,84

*) Beim Trocknen bei 100° entweichendes Wasser.

Pyroasklerit.

Ein pyroskleritartiges, wie es scheint rhomboëdrisches und nach 0R sehr vollkommen spaltbares, dunkel bläulich- bis bräunlich-grünes und durchscheinendes Mineral (1) von der Härte = 2,5, vor dem Löthrohr unschmelzbar aber sich entblätternd und weifs werdend, aus den wahrscheinlich untersilurischen Talkschiefern von Webster, Jackson County, North Carolina, ergab bei Genth's (2) Analyse:

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	NiO	MgO	CaO	KO	Glühverl.	Summe v. Mittel
A.	31,15	13,70	4,16	4,83	0,16	*)	0,17	*)	3,29	100,35.
B.	31,75	12,45	*)	4,94	*)	43,10	*)	0,06	*)	

*) Nicht bestimmt.

Genth nimmt dieses Mineral als aus Olivin entstanden an.

Klinochlor (Chlorit, Pennin, Kämmererit, Kotschubeït).

Kenngott (3) discutirt die Analysen vom Klinochlor, Chlorit, Pennin, Kämmererit und verwandter Mineralien und findet, dafs sie alle auf eine allgemeine Formel: $x[3(RO, HO) + 2(RO, SiO_3)] + Al_2O_3, HO$ zurückgeführt werden können, in welcher für den rhomboëdrischen Pennin x = 2 bis 1,4, für den monoklinometrischen Klinochlor x = 1,3 bis 0,9, für den holoëdrisch-hexagonalen Chlorit x = 0,9 bis 0,6 sei. Den Kämmererit hält Er für eine chromhaltige Varietät des Klinochlors.

Kokscharow (4) nennt ein von Barbot de Marny im südlichen Ural, District Ufaleisk, in der Nähe der Goldseife Karadinsk gefundenes carmoisinrothes, dem Kämmererit sehr ähnliches Mineral Kotschubeït. Dieser ist von der Härte = 2 und vom spec. Gew. = 2,65, mild, in dünnen Lamellen biegsam und zeigt sich im Polarisations-

(1) Vgl. bei Chrysolith. — (2) Sill. Am. J. XXXIII, 200; Chem. Centr. 1862, 744; J. pr. Chem. LXXXVIII, 264; Rép. chim. pure V, 327. — (3) Vierteljahrsschr. d. Zürich. naturf. Gesellsch. 1861, 113, 188; im Ausz. Jahrb. Min. 1863, 92, 93. — (4) Melanges physiques et chimiques tir. du Bull. de l'acad. imp. des sciences de St. Petersbourg V, 367.

apparat entschieden optisch-zweiaxig. Die Ebene der optischen Axen ist parallel (∞P∞). An den grofsen, aber nicht vollkommenen Krystallen liefs sich die Neigung Einer Fläche zu 0P annähernd zu 113°40′ bis 113°56′ messen (entsprechend ∞P : 0P = 113°57′ am Klinochlor). Eine andere Fläche zeigte gegen die Spaltungsfläche 0P den Winkel von 111°50′ bis 112°3′, welcher jedoch auf die Grundform des Klinochlors bezogen, keinen einfachen Ausdruck gestattet. Kokscharow glaubt, dafs der Kotschubeït sich zum rothen Kämmererit verhalte, wie der grüne Klinochlor zum grünen Pennin (1).

Silicate mit Schwefelmetallen u. a. Datolith.

Ein von J. D. Whitney (2) beschriebener derber Datolith von der Isle Royal-, Quincy-, Marquette-, Minnesota- und Ash-hed-Mine und vom spec. Gew. = 5,5, wurde von A. A. Hayes (3) analysirt. Er fand :

SiO_3	BO_3	CaO	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	CuO	HO	Quarz	Summe
38,32	22,64	32,82	1,04	0,80	3,98	0,80	99,68
37,92	22,16	33,64	—	—	3,96	2,08	99,76.

Hayes glaubt, dafs der höhere Wassergehalt bei früheren Analysen des Datoliths einem mit dem Wasser bei Glühhitze entstandenen Verlust an Borsäure zuzuschreiben sei.

Sphen.

G. vom Rath (4) hat seine ausführlicheren Untersuchungen über die in den trachytischen Auswürflingen des Laacher See's vorkommenden Zwillingskrystalle des Sphens (5) veröffentlicht.

Turnerit.

Mit Anatas und gelbem Bergkrystall auf Talkschiefer von Sta. Brigitta bei Ruäras vorkommend, wurde der, bis jetzt nur vom Mont Sorel in Dauphiné bekannte Turnerit (Levy, Ann. of Phil. XVIII, 241) auch von G. vom

(1) Ueber diese Verhältnisse vgl. Jahresber. f. 1852, 875; f. 1854, 845 und f. 1857, 679. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 801. — (3) Aus Proc. Bost. Nat. Hist. VIII, 62 in Sill. Am. J. [2] XXXIV, 210. G. J. Brush knüpft daran Bemerkungen über die Häufigkeit des dichten Datoliths in verschiedenen Districten der Vereinigten Staaten. — (4) Pogg. Ann. CXV, 466. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1015.

Rath (1) entdeckt. Einige Winkelmessungen mittheilend behält sich Dieser eine genauere krystallographische Untersuchung des Tavetscher Turnerits vor.

Cancrinit. Pisani und Saemann (2) haben den mit Orthoklas, grünlich-grauem oder blauem Sodalith und faserigem Mesotyp (Bergmannit, Spreustein) zusammen vorkommenden Cancrinit (3) von Barkevig bei Brevig in Norwegen analysirt und gefunden :

	SiO_3	Al_2O_3	NaO	CaO	CO_2	HO	Summe
1)	41,52	28,09	17,15	4,11	3,60	6,60	101,07
2)	—	—	—	2,8	4,1	—	—

Pikrofluit. Ein mit Magneteisen und Flufsspath bei Lupikko unweit Pitkäranta in Finnland vorkommendes weifses, ins Gelbe und Blaue spielendes, eben brechendes, fettglänzendes bis mattes Mineral von einer zwischen 2 und 3 liegenden Härte und dem spec. Gew. = 2,74 wurde von Arppe (4) Pikrofluit genannt. Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral leicht unter Aufblähen und Spritzen. Es löst sich vollständig in Säuren und entwickelt mit Schwefelsäure viel Fluorsilicium. Die Analysen A. von J. Galindo und B. von Arppe ergaben :

	SiO_3	CaO	MgO	FeO	MnO	HO	Fl	Summe
A.	20,90	22,72	28,79	1,54	0,78	8,97	11,16	102,96
B.	32,16	19,86	25,19	3,50	—	9,08	—	—

Für diese Zusammensetzung wird die Formel $2\,RO, SiO_3 + CaFl + {}^3/_2\,HO$ aufgestellt.

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. XIV, 445; im Ausz. Verhandl. des naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. u. Westphalens 1862, 160. — (2) Compt. rend. LV, 884; Rép. chim. pure V, 128; Ann. chim. phys. [3] LXVII, 350; Jahrb. Min. 1863, 593. — (3) Pisani und Saemann besprechen gelegentlich der Untersuchung dieses Minerals auch die von Blum (vgl. Jahresber. f. 1852, 901) als Pseudomorphosen von Natrolith nach Nephelin (vgl. Jahresber. f. 1861, 1015 bei Cancrinit), von Scheerer (ebendaselbst 902) als Paramorphosen nach einem hypothetischen Minerale (Palaeonatrolith) gedeuteten Vorkommnisse von demselben Fundorte und erklären sich für Blum's Ansicht. — (4) Verhandl. d. k. Gesellsch. f. d. gesammte Mineralogie zu Petersburg 1862, 148; im Ausz. Jahrb. Min. 1863, 200.

Die Substanz des mit dunkelgrünem Augit gemengten, farblosen und durchsichtigen, in gröfseren Massen grauen, grünlichen bis röthlichen Skolopsits aus den Doleriten des Kaiserstuhls im Breisgau fand Rammelsberg (1) im Mittel von zwei Analysen folgendermafsen zusammengesetzt : Skolopsit.

Cl	SO_3	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
1,36	4,39	34,79	21,00	2,70	15,10	2,67	11,95	2,80	3,29	100,05.

woraus Er (für Kieselsäure = SiO_2) die Formel : $2RCl + 3[2(2RO, SiO_2) + 2R_2O_3, 3SiO_2] + 3[2(RO, SO_3) + 3(2(2RO, SiO_2) + 2R_2O_3, 3SiO_2)]$ berechnet, den Skolopsit in die Gruppe des Sodaliths verweist und ihn als einen kalkhaltigen Nosean ansieht.

Tantalit aus dem Quarzbruche von Sukkula in Tammela (Finnland) ergab bei Arppe's (2) Analyse : Titanate, Tantalate, Niobate, Wolframiate, Vanadate, Chromate. Tantalit.

	TaO_2	FeO	SnO_2	Summe
1)	83,66	15,54	—	—
2)	82,71	15,99	0,83	99,53.

entsprechend der Formel FeO, $2TaO_2$.

H. Rose (3) macht vorläufige Mittheilungen über einige Resultate Seiner Untersuchungen des Columbits. Die reinsten und am wenigsten alterirten Columbitkrystalle, welche defswegen von geringster und in allen Exemplaren von constanter Dichtigkeit sind, enthalten so viel Unterniobsäure in Verbindung mit Eisen- und Manganoxydul, dafs das Sauerstoffverhältnifs der letzteren Basen zur Säure, wie bei den ähnlichen Wolframverbindungen, = 1 : 3 ist. Columbit.

Nach H. Rose (4) zeigt der Samarskit von Miask im Ilmengebirge die merkwürdige Eigenschaft, bei dem Verglimmen sein specifisches Gewicht von 5,6 und 5,7 auf 5,37 bis 5,4 zu erniedrigen (5). Er enthält aufser Niob- Samarskit (Yttroilmenit, Uranotantal).

(1) Berl. Acad. Ber. 1862, 245. — (2) Verhandl. d. k. Gesellsch. f. d. gesammte Mineralogie zu Petersburg 1862, 153. — (3) Berl. Acad. Ber. 1862, 138; Chem. Centr. 1862, 262; J. pr. Chem. LXXXV, 438; Rép. chim. pure IV, 456; Sill. Am. J. [2] XXXV, 427. — (4) Berl. Acad. Ber. 1862, 166. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1858, 34.

säure und kleinen Mengen von Zinn- und Wolframsäure an 20 pC. Uranoxyd; von Basen aufser Eisen- und Manganoxydul eine nicht unbedeutende Menge von Yttererde (1). Das Sauerstoffverhältnifs der Basen (Yttererde eingeschlossen) zur Säure (plus Uranoxyd) ist = 1 : 3, wie bei dem atomistisch gleich constituirten und mit ihm isomorphen Columbit (2) (s. diesen).

Aeschynit. Kokocharow (3) fand das spec. Gew. des Aeschynits aus dem Ilmengebirge im Mittel von zwei Versuchen = 5,118.

Descloizit, Vanadit, Dechenit. Schrauf (4) hat vergleichende Untersuchungen über Zippe's rhombischen Vanadit (5), Descloizit und Dechenit angestellt und gelangt zu dem Resultat, dafs alle drei Mineralien identisch, dafs die von Descloizeaux gemessenen Krystallwinkel richtig und wirkliche rhombische Pyramiden sind und dafs die Zusammensetzung des Minerals noch nicht mit Sicherheit erkannt sei. Da Damour's und G. Tschermak's (6) Analysen darin übereinstimmen, dafs sie für die neutrale Verbindung PbO, VO_3 zu wenig Vanadinsäure angeben, so hält Schrauf es für möglich, dafs die Zusammensetzung des Minerals, für welches Er den Namen Descloizit (Damour) beizubehalten vorschlägt, = PbO, mVO_3 ($m = {}^2/_3$? ?) sein könne. G. Tschermak (7) erwidert darauf, dafs Schrauf's Behauptung bezüglich der Unrichtigkeit der von Ihm aufgestellten Formel für den Vanadit auf nicht genügende Versuche gestützt sei, dafs Er mit reinem, nur mit Spuren von

(1) Rose bemerkt (Berl. Acad. Ber. 1862, 622), dafs Finkener im Samarskit 4,35 pC. Zirkonsäure und 6,05 pC. Thorerde, Stephens darin 4,25 pC. Zirkonsäure und 5,55 pC. Thorerde fand, ferner, dafs anstatt mit zweifach-schwefels. Kali, der Samarskit am besten mit kohlens. Kali aufzuschliefsen sei. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1208; f. 1850, 750. — (3) Mat. zur Min. Rufslands IV, 53. — (4) Pogg. Ann. CXVI, 355; Jahrb. Min. 1862, 1000. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1020. — (6) Ebendas. 1021. — (7) Pogg. Ann. CXVII, 349.

Zink behaftetem Material gearbeitet, Damour dagegen einen veränderten Vanadit analysirt habe. Demgemäfs könne nur der Dechenit mit dem Vanadit vereinigt werden, nicht aber der Descloizit.

Sulfate. Bleivitriol.

Marcel de Serres (1) macht Mittheilungen über das Vorkommen erdigen Bleivitriols in Algier, wo nierenförmige Knollen dieses Minerals im Inneren noch Kerne von Bleiglanz, aus welchem es entstanden ist, führen.

Anhydrit.

C. W. C. Fuchs (2) beschreibt in einem Gemenge von Gyps und Steinsalz zu Stafsfurth vorkommende, ringsum ausgebildete Combinationen $m\bar{P}\infty$. ∞P . des Anhydrits. Sie bestanden nach Seiner Analyse aus CaO 40,21, SO_3 58,86, HO 0,65 (Summe 99,72), hatten die Härte von etwas über 3 und ein spec. Gew. von 2,92 (15°). Ihre Spaltbarkeit war makro- und brachydiagonal vollkommen, weniger deutlich nach 0P. Aus den mit dem Anlegegoniometer an gestreiften Flächen gefundenen Winkeln für $m\bar{P}\infty : m\bar{P}\infty$ (3) $= 84^0 5'$ in der Basis, und $\infty P : \infty P = 110^0$ schliefst Fuchs, dafs die Isomorphie (4) des Anhydrits mit Coelestin (für diesen ist $\infty P : \infty P = 104^0$) festgestellt sei.

Dieselben, im Kieserit von Stafsfurth eingewachsenen Krystalle beschreibt auch Girard (5).

Schrauf (6), welcher die von Fuchs an das Wiener Hofmineralien-Cabinet gesandten Krystalle ebenfalls untersuchte und neben treppenförmigen, gekrümmten und gestreiften Individuen auch solche, die nicht gekrümmt waren mit dem Reflexionsgoniometer mafs, bemerkt dagegen, dafs die von Ihm gewonnenen Resultate mit den Angaben

(1) Compt. rend. LIV, 743. — (2) Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1862, 198; im Ausz. Jahrb. Min. 1862, 732. — (3) In der von Hauy angenommenen Stellung. — (4) Bezüglich Hausmann's Ansichten über Isomorphie des Anhydrits mit Schwerspath, Cölestin und Bleivitriol, Glaserit und Thenardit, vgl. Jahresber. f. 1851, 815, 816 u. 817. — (5) Jahrb. Min. 1862, 591. — (6) Pogg. Ann. CXVII, 650.

Miller's übereinstimmen. Diese Krystalle in Miller's Axenstellung, nach welcher die weniger vollkommene Spaltungsfläche = $\infty \bar{P} \infty$ wird, betrachtet, stellen nach Schrauf einen für Anhydrit neuen Combinationshabitus der bis dahin nicht bekannt gewesenen Formen $\bar{P} \infty$ und $\infty \check{P} 2$ dar. Schrauf fand $\bar{P} \infty : \dot{P} \infty = 85^0$, $\infty \check{P} 2 : \infty \check{P} 2 = 120^0$, das spec. Gew. = 2,983 und die optischen Verhältnisse mit den Anhydritkrystallen von Aussee (1) vollkommen übereinstimmend. Demgemäfs bestätigt sich die angenommene Isomorphie von Anhydrit mit Schwerspath und Cölestin nicht.

Kieserit.

Reichardt (2) sucht die Differenzen, welche sich bei Seinen (3) früheren, bei Leopold's, Siewert's (4) und Rammelsberg's (5) Analysen des Kieserits ergeben haben, dadurch zu erklären, dafs Letztere durch Behandlung mit Wasser verändertes, Er aber frisch aus der Grube gebrachtes und mit Alkohol von einer Beimengung von Chlormagnesium befreites und dadurch nicht verändertes Mineral analysirt habe. Für das frische, mit Alkohol gereinigte Mineral bestätigt Reichardt die Formel $MgO, SO_3 + 3$ aq. Dagegen soll bei Behandlung mit Wasser der Kieserit zusammenbacken und Ihm gradatim 27,300, 25,62, 18,164, 17,812, 17,206, 15,194, 14,559, 14,533 und 14,217 pC. Wasser ergeben haben, welcher letztere Wassergehalt dem der Formel $MgO, SO_3 + HO$ entspricht.

J. Bräuning (6) zeigte dagegen, dafs sowohl Kieserit, als auch künstliche einfach-gewässerte schwefels. Magnesia selbst $86^1/_2$ procentigem Alkohol Wasser entziehen, und dafs ferner dem Alkohol um so mehr Wasser entzogen wird, je schwächer er ist; Bräuning glaubt, dafs

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 729. — (2) Arch. Pharm. [2] CIX, 193. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 788. — (4) Ebendas. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1023. — (6) Zeitschr. f. d. gesammte Naturw. XX, 83.

Reichardt ein Gemenge von MgO, SO_3 + HO mit wasserhaltigem Chlormagnesium oder Bittersalz analysirt habe.

Ad. Goebel (1) fand in einer Probe auf schwefelkieshaltigem Dolomit der Felswände des Mustel-Pank und des Ohhesaare-Pank am Nordgestade der Insel Oesel krustenförmig ausgeschiedenen Bittersalzes : Bittersalz.

MgO, SO_3	CaO, SO_3	X*)	Glühverl.	Summe
30,471	2,822	31,818	35,157	100,263.

*) In Wasser unlösliches, verwittertes Gestein.

Der Rückstand X bestand aus :

CaO, SO_3	(MgO, CaO)CO_2	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	Y*)	Summe
1,064	19,443	4,012	7,294	31,818.

*) In Salzsäure unlösliche Silicate.

E. Reichardt (2) erkannte ein das Steinsalz von Stafsfurth durchtrümerndes, von Ihm früher als Gyps beschriebenes Mineral als Polyhalit und fand darin, übereinstimmend mit den Analysen des Polyhalits von anderen Fundorten (wie sie H. Rose (3) ausführen liefs) : Polyhalit.

CaO, SO_3	MgO, SO_3	KO, SO_3	MgCl	HO	Summe
43,444	20,557	26,224	0,575	7,474	98,274.

J. Lefort (4) fand in den von feinvertheiltem Schwefeleisen schwarz gefärbten Bimssteintuffen von Bourboule (*Puy-de-Dôme*) in der Auvergne zweierlei Eisenoxydul und Eisenoxyd führende Sulfate, die in tieferen Schichten des Tuffes, namentlich an der Grenze einer eingelagerten Sandschicht, als Oxydationsproducte des aus Schwefeleisen (5) erzeugten Eisenvitriols erscheinen. Beide Sulfate, von denen das eine grünlichgelb, das andere blau gefärbt Eisenoxyd-oxydulsulfat (Bourboulith).

(1) Bull. de l'acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg V, 498; Chem. Centr. 1863, 369. — (2) Arch. Pharm. [2] CIX, 204. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1854, 862. — (4) Compt. rend. LV, 919; Instit. 1862, 428; J. pharm. [3] XLIII, 20; Chem. Centr. 1863, 479; Jahrb. Min. 1863, 588. — (5) Der an der Luft getrocknete, grünlichgrau gewordene Tuff giebt, mit Wasser ausgezogen, Eisenvitriol und etwas schwefels. Eisenoxyd ab, während Schwefelkohlenstoff aus dem Rückstande Schwefel aufnimmt.

ist, sind im Wasser theilweise, in Säuren ganz löslich und derb, ohne erkennbare Krystallform. Drei Analysen ergaben für das gelbliche Salz :

	SO_3	FeO	Fe_2O_3	HO	Summe
1)	38,04	16,08	5,08	40,80	100,00
2)	37,55	13,83	8,71	39,91	100,00
3)	35,22	12,99	8,25	43,54	100,00

Das blaue, dem Vivianit ähnliche Sulfat, welches wegen Mangel an Substanz noch nicht analysirt werden konnte, hält Lefort für das von Barreswil künstlich erzeugte blaue Salz von der Formel $3(FeO, SO_3) + 2(Fe_2O_3, SO_3)$ im wasserfreien Zustande und nennt es „Bourboulith".

Carbonate. Hislopit. S. Houghton (1) theilt eine Notiz von Hislop mit, welcher zufolge der Hislopit (2) ursprünglich in, vom Trapp von Takli bei Nágpur in Central-Indien eingeschlossenen tertiären Süfswasserschichten vorkommt. Ein Kalkspath, ebenfalls aus der Gegend von Nágpur, welcher blafsgrüne Streifen eines eingeschlossenen Silicats enthielt und ebenfalls von Hislop gesandt und von Houghton (3) analysirt wurde, enthielt 97,19 pC. Kalkspath und 2,81 pC. jenes grünen, wegen zu geringer Menge nicht bestimmbaren Silicats.

Magnesit. W. Beck (4) analysirte A. Magnesit aus dem Gouvernement Orenburg, B. eben solchen von einer Localität 40 Werst von der Poljakowsker Grube unfern des Sees Urgun (dieses Mineral findet sich in alten russischen Sammlungen als Gurgofian bezeichnet).

		SiO_3	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	CO_2	HO	Summe
A.	1.	0,138	0,511	1,136	45,907	—	—	—
	2.	0,106	0,311	1,262	46,349	51,796	0,626	100,405
B.	1.	0,203	0,041	1,147	45,252	52,895	0,500	100,083
	2.	—	—	0,969	46,736	50,968	—	—

(1) Phil. Mag. [4] XXIII, 50. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 812. — (3) Phil. Mag. [4] XXIII, 50. — (4) Verhandl. d. k. Gesellsch. f. d. gesammte Mineralogie zu Petersburg 1862, 89.

L. Sabatier (1) analysirte Proben eines auf permischem Kalkstein ruhenden Lagers von Spatheisenstein von Karatcharovo (District Mourome, Gouvernement Vladimir, Rufsland). Spatheisenstein.

Mittheilungen von M. Braun (2) zufolge hat Risse die Analyse eines dem Aurichalcit in seiner Zusammensetzung nahe kommenden Minerals von Guipuzcoa in Spanien ausgeführt. Dieses Mineral bildet in Galmeilagern eingeschlossene, krystallinisch-strahlige und faserige, hellblaue Aggregate und enthält: Aurichalcit (Kupferzinkblüthe).

CuO	ZnO	CO_2	HO	Rückstand	Summe
18,41	55,29	14,08	10,80	1,86	100,44

entsprechend der Formel: $(CuO, ZnO)CO_2 + 2(ZnO, HO)$.

Die Unsicherheiten bezüglich der chemischen Constitution und des Verhaltens des Boronatrocalcits gegen Reagentien haben K. Kraut (3) veranlafst, eine genauere Untersuchung dieses Minerals auszuführen. Gestützt auf die von Ihm beobachtete Fähigkeit bors. Salze: aus Salmiaklösung den Basen ersterer äquivalente Mengen Ammoniak auszutreiben, welches in Schwefelsäure aufgefangen und bestimmt werden kann, zeigte Kraut, dafs 100 Gewichtstheile durch Auslesen möglichst gereinigten Boronatrocalcits im Mittel aus dreizehn unter sich gut stimmenden Versuchen 28,78 Gewichtstheile Ammoniak frei machen. Bei 115 bis 120° verlor das Mineral in 36 Stunden 17,11 pC. Wasser, beim Glühen noch 17,74 pC., im Ganzen (im Mittel aus drei Bestimmungen) 34,67 pC. Nach dem Eindampfen des Boronatrocalcits mit Fluorwasserstoff und Schwefelsäure, Ausfällen des Kalks, nochmaligem Eindampfen, Glühen und wiederholter Behandlung mit Fluorwasserstoff und Schwefelsäure wurde der Borate. Boronatrocalcit.

(1) Bull. de la soc. imp. des naturalistes de Moscou 1862, 188. — (2) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. u. Westphalens 1862, I, 87. — (3) Arch. Pharm. [2] CXII, 25.

Boronatrocalcit.

Natrongehalt zu 8,83 pC. gefunden. Mehrere Chlorbestimmungen im Mineral ergaben im Mittel 2,35 pC. Chlornatrium, entsprechend 1,285 pC. Natron, demzufolge für an Borsäure gebundenes Natron 7,545 pC. übrig bleiben. Salpetersäure konnte gar nicht, Schwefelsäure in nur unbestimmbarer Menge nachgewiesen werden. Der Kalkgehalt wurde = 14,05 pC. gefunden. 100 Gewichtstheile des von beigemengtem Chlornatrium frei gedachten Boronatrocalcits enthalten demnach

BO_3	CaO	NaO	HO
42,48	14,39	7,72	35,51.

übereinstimmend mit Haw's (1) Analyse und entsprechend der Formel : $NaO, 2BO_3 + 2CaO, 3BO_3 + 15HO$.

Kraut untersuchte ferner den sogenannten Borocalcit (2), welcher nach Reichardt natronfrei sein sollte und wies darin dasselbe Verhältniſs von CaO und NaO als im Boronatrocalcit nach. Aus diesen Bestimmungen wie aus denen des Verhältnisses vom Kalk zum Natron in den ähnlichen borsäurehaltigen Mineralien anderer Fundorte schlieſst Kraut, daſs, sowohl das von dem Gypslager bei Windsor, Neu-Schottland, Nord-Amerika stammende, als auch das von einem nicht näher bestimmten Punkte der Westküste Afrika's und aus der Umgegend von Iquique in Europa als Handelsartikel eingeführte, Alle von derselben chemischen Zusammensetzung seien. Auf dem Filter mit kaltem oder heiſsem Wasser gewaschen, giebt der Boronatrocalcit zwar fortwährend Natron ab, ohne jedoch alles zu verlieren. Die Rückstände der mit kaltem Wasser behandelten Probe A. und der mit heiſsem Wasser ausgezogenen B. hatten folgende Zusammensetzung :

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 697. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 736. Kraut theilt mit, daſs nach wiederholter Prüfung auch Reichardt sich vom Vorhandensein des Natrons in seinem Borocalcit überzeugt habe; Arch. Pharm. [2] CXII, 31 Anm.

	BO_3 *)	NaO	CaO	HO	Summe
A.	47,20	6,38	16,24	30,18	100
B.	48,22	5,42	17,68	28,68	100.

*) Differenz.

Aus der heifsen wässerigen Lösung des Boronatrocalcits setzen sich beim Erkalten und Einengen Schuppen eines Salzes ab, welches nach einer Analyse der Formel (1) $2\,CaO, 3\,BO_3 + 6\,HO$ entsprach, über Schwefelsäure 5 Atome und bei 120° noch 3 Atome Wasser zurückhielt.

Boracit.

G. Suckow (2) beschreibt einen Juxtapositionszwilling (3) des Boracits vom Schildstein bei Lüneburg von der Combination $\frac{O}{2}$, $\infty O \infty . \infty O$; bei welchem die Zwillingsebene parallel ∞O und die Umdrehungsaxe die Normale darauf sein soll.

Phosphate. Monazit.

Kokscharow's (4) annähernde Messungen der an zwei Orten Rufslands, nämlich im Ilmengebirge (hier im anstehenden Gestein) nnd in Geröllen der Bakakin'schen (5) Goldseifen am Flusse Sanarka vorkommenden Krystalle des Monazits ergaben für das Verhältnifs der Orthodiagonale a zur Klinodiagonale b zur Hauptaxe c : 1,03037 : 1 : 0,95010, für den schiefen Axenwinkel $\gamma = 76^{0}14'0''$, den von Dana (6) an amerikanischen Krystallen erhaltenen Resultaten sehr nahe kommend. Zu den bekannten Flächen des Monazits : $+ P$, $- P\infty$, $(P\infty)$, $(2P\infty)$, ∞P, $0P$, $\infty P\infty$, $(\infty P\infty)$ fügt Kokscharow die bis jetzt noch nicht an ihm beobachteten : $+ \frac{1}{2}P$, $+ 2P2$, $+ 3P3$, $+ (2P2)$ und $\infty P2$ hinzu, während die von Dana an amerikanischen Krystallen beobachteten Formen : $- P$,

(1) Unter ähnlichen Bedingungen will Lecanu (vgl. Jahresber. f. 1858, 852), eine Verbindung : $CaO, 2\,BO_3 + 4\,HO$ erhalten haben. — (2) Zeitschr. f. d. gesammte Naturw. XIX, 242. — (3) Die beigegebene Zeichnung stimmt jedoch nicht mit dem angegebenen Zwillingsgesetze, sondern zeigt nur eine parallele Verwachsung zweier Individuen. — (4) Mat. z. Min. Rufslands IV, 5. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1032. — (6) Syst. of Min., 4. ed., II, 402, nämlich a : b : c = 1,0265 : 1 : 0,94715, $\gamma = 76^{0}14'$.

— (2P2) und (∞P2) an russischen nicht entdeckt werden konnten. Kokscharow fand die Neigungen von ∞P : ∞P im orthodiagonalen Hauptschnitt = 86°37′4″, + P : + P im klinodiagonalen Hauptschnitt = 106°43′44″, + P : + P∞ = 143°21′42″, − P∞ : ∞P∞ = 140°44′0″, 0P : ∞P = 80°1′42″. Bei zwei Versuchen bestimmte sich das spec. Gew. der Monazitkrystalle vom Ilmengebirge zu 5,106 und 5,110.

F. A. Genth (1) fand in den Goldwäschen von „Todd's branch" Mecklenburgh county, North Carolina, vergesellschaftet mit Diamant, Granat und Zirkon, einen an den Kanten etwas abgerundeten, gelblichbraunen Krystall des Monazits, von der Combination : P, P∞, ∞P∞, ∞P, − P, (∞P∞).

Monazitoïd. Kokscharow (2) hält den von Hermann unterschiedenen Monazitoïd (3) für einen, in Folge von Verwachsung mit Columbit und Samarskit mit diesen Mineralien gemengten Monazit, woher sich der Gehalt an Tantalsäure und das etwas höhere spec. Gew. des Monazitoïds erkläre.

Triphyllin. G. J. Brush (4) fand in dem von Shepard (5) für Triplit und von J. Craw (6) für zersetzten Triphyllin gehaltenen Minerale von Norwich in Massachusetts noch unveränderte Kerne von Triphyllin und bestätigt auf Grund des Verhaltens dieser Kerne vor dem Löthrohr Craw's Ansicht. Er fand die Härte desselben = 5 und das spec. Gew. = 3,534.

Nach E. W. Blake (7) waren bei der Darstellung des Lithions aus Triphyllin gefallene Rückstände, welche im Spectralapparat die Rubidium- und Cäsiumlinien deutlich

(1) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 204. — (2) Mat. zur Mineralogie Rußlands IV, 14 u. 32. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1215. — (4) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 402. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 839. — (6) Ebendas. 840. — (7) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 274; J. pr. Chem. LXXXVIII, 192.

wahrnehmen liefsen, nachdem Eisenoxyd und Phosphorsäure entfernt und die schwefels. Salze in Chlormetalle übergeführt worden, folgendermafsen zusammengesetzt :

LiCl	KCl	NaCl	CsCl	RbCl	Summe
40,98	9,29	50,04	0,11	0,18	100,60.

Apatit. Pl. Pusirewski (1) hat, angeregt durch G. Rose's (2) und Kokscharow's (3) Bemerkung, dafs gleich zusammengesetzte Apatite gleiche Krystallwinkel haben, und dafs die Winkel von P : 0P mit zunehmendem Chlorgehalt des Apatits stumpfer werden, mit diesen Eigenschaften auch das spec. Gew. (4) in ein Abhängigkeitsverhältnifs zu bringen versucht. Aus mehreren Analysen und Chlorbestimmungen ergab sich für :

	spec. Gew.	Chlorgehalt
1) Apatit a. d. Ilmenschen Bergen	3,216,	Spuren
2) „ a. d. Smaragdgruben am Flusse Tokowaja am Ural	3,202	0,01 pC.
3) „ a. d. Kirjabinskischen Grube am Ural	3,126 ?	Spuren
4) „ (Moroxit) vom Flusse Sludjanka	3,178	0,11
5) „ a. d. Schischinskischen Bergen	3,139	0,19
6) „ vom Berge Blagodat im Ural	3,182	0,22
7) „ a. d. Grube Achmatoffsk in den Nafsjäniskischen Bergen im Ural	3,091	0,51

Demgemäfs soll im Allgemeinen mit wachsendem Chlorgehalt das spec. Gew. abnehmen.

In ausgelesenen Krystallen des Apatits von Jumillo bei Alicante (Spanien) fand Völcker (5) : (Moroxit.)

(1) Verhandl. der k. Gesellsch. f. d. ges. Mineralogie zu Petersburg 1862, 59; im Ausz. Jahrb. Min. 1863, 98. — (2) Vgl. Pogg. Ann. IX, 185. — (3) Mat. z. Min. Rufslands II, 76; vgl. auch III, 88. — (4) Die meisten dieser Apatite, z. B. Nr. 2, 3, 5, 7, enthielten Quarz oder andere in NO_5 unlösliche Beimengungen; Nr. 4 auch ein kryptolithartiges Mineral, in Folge dessen die specifischen Gewichte der Apatitvarietäten nicht richtig sind; Nr. 7 enthielt 4,11 pC. Quarz und Nr. 5 1,8 pC. davon, in Folge dessen bei diesen beiden Apatiten das spec. Gew. für Nr. 7 auf 3,120 und für Nr. 5 auf 3,150 corrigirt wurde. — (5) Rep. Br. Assoc. 1862, Notices and Abstr. 93.

PO_5	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	X*)	(Na, K)Fl	Cl	SiO_3	Fl u. Verl.	Summe
37,024	52,954	0,269	1,170	0,943	1,790	1,038	Spur	0,340	4,179	100,00.

*) Unreine Ceroxyde.

Amblygonit. G. J. Brush (1) erkannte ein mit Lepidolith, Albit, Quarz, rothem, grünem und schwarzem Turmalin, seltener auch mit Zinnstein, Apatit und noch nicht näher gekannten kleinen haarbraunen Krystallen in einem grobkörnigen Granit von Hebron (Maine) und einem zweiten, acht Meilen davon entfernten Fundorte vorkommendes Mineral als Amblygonit.

Sombrerit. Phipson (2) nennt ein in großer Menge auf einigen kleinen Inseln der Antillen, besonders auf Sombrero vorkommendes Phosphat „Sombrerit". Dieser ist weiß, gelblich- bis röthlich-weiß (3), von ebenem Bruch, ohne wahrnehmbares krystallinisches Gefüge. Spec. Gew. = 2,52. Die Analyse ergab :

HO	$3CaO, PO_5$	$2Al_2O_3, 3PO_5$	CaO, CO_2	NaCl	CaO, SO_3	SiO_3	X*)	Summe
9,00	65,00	17,00	5,00	1,44	1,36	1,00	0,20	100,00

*) Quells. Ammoniak.

entsprechend der Formel : $8(3CaO, PO_5) + 2Al_2O_3, 3PO_5 + 20HO$. Aus der Abwesenheit jeder Spur von Harnsäure schließt Phipson, daß das Mineral nicht aus Bestandtheilen von Guano entstanden sei.

Planerit. R. Hermann (4) hat ein auf Klüften zerfressenen Quarzes bei Gumeschefsk am Ural vorkommendes, im frischen Zustande grünes, traubig aggregirtes und versteckt faseriges, an den Kanten durchscheinendes Phosphat vom spec. Gew. = 2,65 als Planerit bezeichnet und solches analysirt. Es wird von Säuren wenig angegriffen, beim Kochen mit Natronlauge aber leicht als phosphors. Thonerde gelöst mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes. Es bestand aus :

(1) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 243. — (2) Compt. rend. LIV, 1129; Chem. Centr. 1862, 574; Rép. chim. pure IV, 294; Chem. News VI, 48; Chem. Soc. Qu. J. XV, 277; J. pr. Chem. LXXXVII, 124. — (3) Von Fe_2O_3, in kleiner Menge Al_2O_3 vertretend. — (4) Bull. de la soc. imp. des naturalistes de Moscou 1862, 240; Jahrb. Min. 1863, 470.

PO_5	Al_2O_3	CuO	FeO	HO	Summe
33,94	37,48	3,72	3,52	20,93	99,59

entsprechend der Formel $4[3Al_2O_3, 2PO_5 + 9HO] + 3[(CuO, FeO)HO]$.

Mit besonderer Rücksicht auf den Eisenoxydulgehalt analysirte Rammelsberg (1) den krystallisirten Vivianit von Allentown (Monmouth Co., New-Jersey), und erhielt : Vivianit.

PO_5	Fe_2O_3	FeO	HO	Summe
28,81	4,26	38,26	28,67	100.

Da diese Vivianitkrystalle vielmehr Eisenoxydul als alle bisher untersuchten enthalten, schliefst Rammelsberg, dafs jene durch Oxydation des ursprünglich nur Oxydul enthaltenden Vivianits viel weniger verändert seien als diese, und dafs überhaupt kein bestimmtes Verhältnifs zwischen Oxyd- und Oxydulgehalt im Vivianit nachweisbar sei.

Tjuttschew (2) fand eine beim Anlegen eines Draingrabens in der Sumpfgegend des Vorwerks Swanowo neben Gorki in Rufsland ausgegrabene, beim Liegen an der Luft eine schmutzig grünlich-blaue Farbe annehmende torfige Erdart aus : Sumpferz.

Fe_2O_3	FeO (3)	PO_5	X*)	Y**)	HO	Summe
17,46	16,29	8,84	1,16	30,08	25,46	99,29

*) In Säuren unlöslicher Rückstand, Sand. — **) Org. Bestandtheile und CO_2.

bestehend.

Fournet (4) macht Mittheilungen über ein bleihaltiges arsens. Kupferoxyd aus dem eisernen Hut der Kupfererzgänge von Diou in Frankreich. Arseniate. Bleihaltiges Kupferarseniat.

Kenngott (5) deutet auf Grund der Scheerer'schen Analysen des Prosopits (6) die Zusammensetzung dieses Minerals wie der Pseudomorphosen nach ihm in der Fluoride. Prosopit.

(1) Berl. Acad. Ber. 1862, 242. — (2) Verhandl. d. k. Gesellsch. f. d. gesammte Mineralogie zu Petersburg 1862, 72. — (3) Nach Fuchs' Methode mittelst Kupfer bestimmt. — (4) Compt. rend. LIV, 1096; Rép. chim. pure IV, 294. — (5) Uebers. der mineralog. Forsch. f. d. Jahr 1861, 61. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1853, 858; f. 1855, 983 und f. 1857, 699.

Weise, dafs Er die letzteren als aus 12,7 pC. Kaolin, 4,01 pC. Flufsspath und 83,31 pC. unverändertem Prosopit bestehend annimmt. Dem Prosopit selbst giebt er die Formel 2(CaO, HO + Al_2O_3, HO) + (CaFl + Al_2Fl_3, HO).

Chloride. Steinsalz. E. Stieren (1) fand in einer Probe schmutzig-röthlichen Steinsalzes mit grauen und röthlichen Einschlüssen von Saltville bei Abington, Washington County, Nord-Amerika :

NaCl	Gyps	Unlösliches (Thon, kohlens. Kalk)	Summe
90,55	0,45	9,00	100,00

Chlornatrium-Efflorescenz. Du Graty (2) sammelte an den Ufern des Paraguay-Flusses zu Lambaré bei dem Fort Olympo eine Salzefflorescenz, welche nach Parody's Analyse enthielt :

NaCl	MgCl	MgO, SO_3	CaO, SO_3	X*)	Summe
91,899	2,949	0,900	4,230	0,522	100,00.

*) Org. Subst., SiO_3 u. Verlust.

Chlorkalium. H. Rose (3) berichtet über ein von Krug von Nidda Ihm mitgetheiltes Steinsalz von Stafsfurt, welches farblos oder röthlichbraun gefärbt und reich an Chlorkalium (4) ist. Das farblose Salz enthielt 73 pC. des letzteren, während daran grenzende bläuliche Steinsalzvarietäten kein Chlorkalium enthalten. Ein ähnliches Verhältnifs findet sich auch beim blauen Steinsalz von Kalucz in Galizien, wo angrenzende farblose Salzpartien reines Chlorkalium ohne Einmengung von Chlornatrium sind. Die bei Hallstadt und Wieliczka vorkommenden farblosen, an blau gefärbte Varietäten angrenzenden Salzparthieen sind jedoch frei von Chlorkalium.

Perty (5) bezweifelt, dafs, wie Joly und Marcel de Serres bezüglich des Steinsalzes von Wieliczka, Salzburg, Tyrol, Moyenvic (Frankreich) und Cordova (Spanien)

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 334. — (2) Aus Du Graty's „La République du Paraguay" 385 in Ann. min. [2] 1862, 507. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIV, 4; Jahrb. Min. 1862, 881. — (4) Vgl. auch Jahresber. f. 1861, 1033. — (5) Mitth. d. naturf. Gesellsch. in Bern 1862, 118 (in der unrichtig paginirten Nr. 511).

behaupten, die rothen und blauen Farben jener Varietäten von abgestorbenen Monaden herrühren.

Künstlicher Carnallit.

K. A. Schroeker (1) fand ein aus der Halle'schen Salzsoole (wenn diese bis etwa zur Hälfte eingedampft und erkalten gelassen wird) auskrystallisirendes Salz aus :

Mg	Ka*)	Cl	HO	Summe
7,84	14,95	36,49	40,88	100,16

*) Mit Spuren von Na.

also wie Carnallit, zusammengesetzt. Durch Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren konnte es nicht wieder erhalten werden; es schied sich nur KCl krystallinisch ab.

O. L. Erdmann (2) fand im Carnallit von Stafsfurt Rubidium und Cäsium.

Organoïde. Honigstein.

Ueber das Vorkommen von Honigstein in verschiedenalterigen Kohlenflötzen, sowie über die Bildungsweise desselben sprach sich Göppert (3) aus.

Pseudomorphosen und Aehnliches. Graphit nach Schwefelkies.

Reichenbach (4) bemerkt auf Grund seiner Studien über das Vorkommen von Graphit in Meteoriten, dafs Ihm die Existenz von Pseudomorphosen des Graphits nach Schwefelkies, wie sie Haidinger (5) an Meteroeisen von Arva beobachtet haben will, nicht wahrscheinlich sei.

Kupfer nach Arragonit u. Kalkspath.

D. Forbes (6) macht Mittheilungen über die Pseudomorphosen von gediegenem Kupfer nach Arragonit (7) von der Kupfergrube bei Corocoro in Peru. Die Analyse eines Pseudokrystalles ergab nach Kroeber :

Cu	SiO_2	Ag	Fe	Unlösliches	Summe
98,605	0,015	Spur	1,376	0,004	100,00

F. Alger (8) hat auch eine Pseudomorphose von der Copper Falls Mine (Lake Superior) beschrieben, die Er

(1) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. XIX, 160. — (2) J. pr. Chem. LXXXVI, 377; Dingl. pol. J. CLXVI, 74; Zeitschr. f. d. gesammte Naturw. 1862, 608; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 606. — (3) Arch. Pharm. [2] CIX, 131. — (4) Pogg. Ann. CXVI, 580. — (5) Ebendas. LXVII, 437. — (6) Aus Quart. Journ. Geol. Soc. London XVII, 45 in Sill. Am. J. [2] XXXIV, 209. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1857, 700 und f. 1858, 744. — (8) Aus Proc. Bost. Soc. Nat. Hist. VIII, 171 in Sill. Am. J. [2] XXXIV, 209.

für gediegenes Kupfer nach rhomboëdrischem Kalkspath hält, welcher mit jenem zusammen vorkommt. Jackson (1) hält es jedoch für möglich, dafs diese Vorkommnisse nur als rhomboëdrisch verzerrte Kupferwürfel zu deuten seien.

Gold nach Nadelerz. A. Genth (2) beschreibt Pseudomorphosen von Gold nach Nadelerz (Aikinit) von Georgia.

Harrisit. Kupferglanz nach Bleiglanz. Genth (3) erhielt eine Suite des Harrisits (4) von der East Tennessee Mine, Polk County, Tennessee, wo dieser in einem Feldspathgesteine mit Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende, Granat und Kalkepidot (s. diesen S. 729) bricht, und findet, dafs das Mineral theils einen Kern von unverändertem Bleiglanz enthält, (A), theils aber in Kupferglanz umgewandelt ist und eine Reihe intermediärer Umwandlungsstufen beobachten lasse (B). Die Farbe der nunmehr von Genth für wirkliche Pseudomorphosen von Kupferglanz nach Bleiglanz gehaltenen Krystalle variirt zwischen dunkel-bleigrau und blauschwarz (von gebildetem Covellin, vgl. Jahresb. f. 1861, 970). Genth's Analysen ergaben :

	A.	B.				
		1.	2.	3.	4.	5.
Pb	84,83	12,55	11,38	2,85	1,07	0,41
Ag	0,72	0,50	0,73	1,10	0,20	0,16
Cu	0,94	66,27 **)	67,45	74,90 **)	76,40	70,44
Fe	0,20	0,51	0,40	0,40	0,65	4,11
S	14,27	20,17	20,04	20,75	20,60	24,07
Se	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
X †)	—	—	—	—	0,11	—
	100,46	100,00	100,00	100,00	99,03	99,19

†) Quarz. **) Differenz.

oder dem entsprechend an näheren Bestandtheilen :

(1) S. Anm. 8, Seite 767. — (2) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 190; J. pr. Chem. LXXXVIII, 257; Rép. chim. pure V, 324. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 194; Chem. Centr. 1862, 737; Jahrb. Min. 1862, 601; J. pr. Chem. LXXXVIII, 257; Rép. chim. pure V, 324. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 657 und f. 1861, 970.

Bleiglanz	97,41	14,50	13,14	3,29	1,24	0,47
Silberglanz	0,88	0,57	0,84	1,26	0,23	0,18
Covellin	1,41	5,02	4,11	4,70	2,26	9,03
Kupferglanz	—	78,82	81,05	89,89	93,80	80,70
Schwefelkies	0,48	1,09	0,86	0,86	1,39	8,81

Trippel (1) fand in einer Probe derselben Vorkommnisse :

	Pb	Ag	Cu	Fe	S	Summe
	23,31	0,21	56,10	1,50	18,66	99,78

oder	Bleiglanz	Silberglanz	Kupferglanz	Schwefelkies
	26,93	0,24	70,26	3,20

Genth knüpft daran die Bemerkung, dafs diese Zusammensetzung der Formel $4Cu_2S + PbS$ entspreche, dafs ferner, da Field's Alisonit $= 3Cu_2S + PbS$ und Cuproplumbit $= Cu_2S + 2PbS$ sei, möglicherweise diese letzteren auch als unfertige Pseudomorphosen von Kupferglanz nach Bleiglanz betrachtet werden könnten.

Pseudomorphosen von Zinnstein nach Feldspath.

Bezüglich der Pseudomorphosen von Zinnstein nach Feldspath von Balleswidden bei St. Just in Cornwall berichtet Pearce (2), dafs solche aus 44 pC. Kieselsäure, 45 pC. Zinnstein und 11 pC. Thonerde beständen.

Quarz nach Fasergyps u. diesernach Gypsspath.

G. Tschermak (3) beobachtete im glimmerführenden devonischen Schiefer von Recht in der Eiffel Eindrücke von Schwefelkieskrystallen, die mit Pseudomorphosen faserigen Quarzes nach Gypsspath besetzt waren. Er glaubt, dafs nach der Fortführung des Schwefelkieses Gypskrystalle in dessen Räumen angeschossen wären, die alsdann in Fasergyps umgesetzt, nachher mittel- oder unmittelbar von Quarz verdrängt worden seien.

Opal nach Nephelin.

Derselbe (4) fand in einer stark zersetzten, mit Porphyr zusammenhängenden und von Opalsubstanz durchdrungenen Gesteinspartie bei Elbingerode im Harz bläulich- bis schneeweifse, sechs- und zwölfseitige Prismen mit der basischen Endfläche und selten mit einem Ansatze

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 657 und f. 1861, 970. — (2) Aus Mining Journ. Nr. 1398 in Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1862, 272. — (3) Wien. Acad. Ber. XLVI (2. Abth.), 488; Jahrb. Min. 1863, 364. — (4) Wien. Acad. Ber. XLVI (2. Abth.), 488; Jahrb. Min. 1863, 368.

von Pyramidenflächen. Tschermak hält diese Formen für dem Nephelin angehörig und die Ausfüllungsmasse für Opalsubstanz.

Opal nach Augit.

In demselben Gesteine (1), in welchem sich die Pseudomorphosen von Opal nach Nephelin finden, kommen auch nach G. Tschermak (2) gröfsere, in Opal theilweise oder ganz umgewandelte Krystalle des Augits vor, deren Formen aber nur noch unvollkommen erhalten sind.

Quarz nach Kalkspath.

Breithaupt (3) bemerkt, dafs ein Mandelstein von Oberhohndorf (bei Zwickau in Sachsen) Drusen von durch Quarz verdrängten Kalkspathkrystallen führe.

Eisenglanz nach Olivin.

G. Tschermak (4) beobachtete auch in einem grauen, wahrscheinlich zersetzten Dolerite vom Westabhange des Caltonhill bei Edinburgh neben gelblichen Krystallen eines zersetzten triklinometrischen Feldspaths Pseudomorphosen von Eisenglanz nach Olivin, an welchen die Spaltbarkeit des letzteren wie auch die Form noch deutlich zu erkennen waren.

Magneteisenstein nach Augit.

Die im Nephelinfels von Meiches im Vogelsberg vorkommenden Verwachsungen von Magneteisenstein und Augit hält G. Tschermak (5) für Pseudomorphosen von ersterem nach letzterem.

Saussurit nach Feldspath.

Derselbe (6) glaubt auch, dafs die dichten körnigen, nicht mit Spaltbarkeit versehenen Feldspatheinsprenglinge im ägyptischen *Porfido verde antico*, im *Verde antico* aus dem *Valle camonica* bei Bergamo, im Diabasporphyr von Rübeland im Harz, in einem Grünstein aus Brasilien, und die in einer Porphyrpartie bei Elbingerode im Harz vorkommenden, Pseudomorphosen von einer sich vor dem Löthrohr wie Saussurit

(1) Tschermak hält dieses Gestein für eine Partie durch Zersetzung zerstörten Nephelinfelses. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVI, (2. Abth.), 484; Jahrb. Min. 1863, 363. — (3) Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1862, 208. — (4) Wien. Acad. Ber. XLVI (2. Abth.), 490; Jahrb. Min. 1863, 364. — (5) Wien. Acad. Ber. XLVI (2. Abth.), 485; Jahrb. Min. 1863, 363. — (6) Wien. Acad. Ber. XLVI (2. Abth.), 486; Jahrb. Min. 1863, 364.

verhaltenden Substanz nach Feldspath seien und hält den Vosgit (1) Delesse's für eine ähnliche Pseudomorphose.

Blum (2) hat Seine Beobachtungen über die Umwandlung des Orthoklases, Oligoklases, Labradorits und des Uralits in Epidotsubstanz mitgetheilt.

Pseudomorphosen von Glimmer nach Cordierit und Andalusit.

Haidinger (3) beschreibt Pseudomorphosen von einem glimmerartigen Minerale nach Cordierit, welche einem körnigen Orthoklasgestein auf- und einem Quarz eingewachsen sind. Der Fundort ist Greinburg im Mühlkreise in Oesterreich ob der Enns. Die Pseudomorphosen (4) sind von der zwölfseitig-prismatischen Gestalt des Pinits, von der Structur des Chlorophyllits und von schaliger Zusammensetzung, parallel der basischen Endfläche. Die Härte ist = 2,5 bis 3 und das spec. Gew. = 2,646. Von Cordieritsubstanz ist keine Spur mehr wahrzunehmen. Eine von K. v. Hauer ausgeführte Bauschanalyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3*)	MgO	KO	NaO	Glühverl.	Summe
44,94	24,90	13,18	2,64	8,94	2,06	2,74	98,40.

*) Mit etwas MnO.

H. Heymann (5) beschreibt Pseudomorphosen von weifsem Glimmer nach Andalusit und von grünem Glimmer nach Cordierit, welche beide im Schriftgranit von der Blötze bei Bodenmais in Bayern vorkommen.

Pseudomorphosen nach Pyroxen.

Pisani (6) analysirte hellgrüne, talkähnliche Pseudomorphosen nach Krystallen vom Typus und, wie Descloizeaux fand, von den Winkeln des Pyroxens, welche in Form langer sechsseitiger flacher Prismen im Kalkstein des *Lac inférieur* eingeschlossen sind. Die Pseudomorphosen waren vor dem Löthrohr unter Wasserausgabe zu

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1184; auch für 1854, 831. — (2) Jahrb. Min. 1862, 419. — (3) Verh. d. k. k. geol. Reichsanstalt [4] XII, 304; Phil. Mag. [4] XXV, 324; Jahrb. Min. 1863, 197. — (4) Bezüglich ähnlicher Pseudomorphosen vgl. Jahresber. f. 1861, 1038. — (5) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. und Westphalens 1862, I, 184. — (6) Compt. rend. LIV, 51; im Ausz. Rép. chim. pure IV, 132; Jahrb. Min. 1863, 366.

einem weifsen Email schmelzbar und wurden von Chlorwasserstoffsäure kaum angegriffen. Sie enthielten :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
56,52	20,49	2,67	0,93	5,94	3,88	3,32	7,40	101,15

Pseudomorphosen von Glimmer nach Hornblende.

G. Tschermak (1) meint, dafs gewisse schuppig-körnige Partien schwärzlich-grünen Glimmers, deren scharfe Umgrenzungen an Krystallformen erinnern und welche in einem Gneus des Rathhausberges bei Gastein eingeschlossen sind, Pseudomorphosen von Glimmer nach Hornblende seien. Aehnliches fand Er in Handstücken eines Gneuses von Rio de Janeiro.

Pseudomorphosen nach Glimmer.

An Handstücken zersetzten Trachytes von Schemnitz, sowie des Trachytporphyrs von Offenbánya in Siebenbürgen fand G. Tschermak (2) sämmtliche Glimmersäulen in eine weiche, grünlich-weifse bis grüne, perlmutterglänzende, wasserhaltige Substanz umgewandelt, welche vor dem Löthrohr an den Kanten zum dunklen Glase schmilzt, nach Entfernung der eisenhaltigen beigemengten Substanz durch Salzsäure zersetzbar aber nicht mehr schmelzbar ist. Diese Substanz erlaubt sich Tschermak „Chlorit“ zu nennen.

Serpentin, Chrysotil nach Asbest, Bronzit, Strahlstein und Brucit.

Genth (3) theilt einige Beobachtungen über Pseudomorphosen von Serpentin nach Asbest von Texas, Lancaster County, Pa., von Chrysotil nach Asbest von Providence Township, Delaware County, Pa. und von Chrysotil nach Bronzit und Strahlstein von Marble Township, Del. County, Pa. mit. Der sogenannte Baltimorit ist nach Ihm zu Serpentin umgewandelter Asbest und der sogenannte Marmolith in dasselbe Mineral umgewandelter Brucit.

Kupferlasur, Malachit u. s. w. nach Holz.

Breithaupt (4) macht Mittheilungen über das Vorkommen von Kupferlasur, Malachit und Kupferglanz in

(1) Wien. Acad. Ber. XLVII (2. Abth.), 490; Jahrb. Min. 1863, 364. — (2) Wien. Acad. Ber. XLVI (2. Abth.), 492; Jahrb. Min. 1863, 364. — (3) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 203; J. pr. Chem. LXXXVIII, 265; Rép. chim. pure V, 328. — (4) Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1862, 269.

Form von Holz aus (wahrscheinlich dem braunen Jura angehörenden) braunkohlenführenden Mergeln und Sandsteinen, sowohl zu Angola (Westküste von Afrika), wie auch in der Karjalinskischen Steppe und zu Sissersk (Ural).

Pseudomorphosen von Kalkspath nach Augit.

G. Tschermak (1) beschreibt auch Pseudomorphosen von körnigem Kalkspath nach Augit aus einem zersetzten Augitporphyr von Tökörö in Siebenbürgen, welche beim Auflösen in Salzsäure etwas erdigen Brauneisenstein und geringe Mengen eines bräunlichen und grünlichen eisenhaltigen Silicates hinterlassen.

Kalkspath nach Feldspath.

Derselbe (2) glaubt, dafs gewisse im Augitporphyr von Monzoni und von der Seisseralp, sowie auch in nassauischen Grünsteinen auftretende mandelsteinartige Partien, die eine grofse Zahl Kalkspathausfüllungen führen, ihre Mandelsteinstructur nicht mehr deutlich als solche erkennbaren Pseudomorphosen von Kalkspath nach Feldspath zu danken hätten.

Gyps nach Boronatrocalcit.

Im Boronatrocalcit von Iquique in Peru finden sich häufig eingeschlossene Glauberitkrystalle, welche meist mit Beibehaltung ihrer Krystallform in Gyps umgewandelt sind. K. Kraut (3) fand von zwei derartigen Pseudomorphosen die eine aus 22,53 pC. beigemengtem Boronatrocalcit, 77,34 Gyps und 0,50 pC. Sand, die andere aus 22,96 pC. Boronatrocalcit und 77,46 pC. Gyps bestehend.

Weifsbleierz nach Schwerspath.

Noeggerath (4) beschrieb Pseudomorphosen von Weifsbleierz nach Schwerspath aus den Klüften des bleiglanz-führenden Buntsandsteins vom Bleiberge in der Eifel.

Phosphors. Kalk nach Holz.

Ein wie Braunkohle aussehendes, mit dem Messer sich schieferig zertheilen lassendes und hie und da Wa-

(1) Wien. Acad. Ber. XLVI (2. Abth.), 485; Jahrb. Min. 1863, 364. — (2) Ebendas. 486; Jahrb. Min. 1863, 364. — (3) Arch. Pharm. [2] CXII, 34. — (4) Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. u. Westphalens 1861, 53; Jahrb. Min. 1862, 1000.

Phosphors. Kalk nach Holz.

wellit und Schwefelkies führendes fossiles Holz aus dem Grünsand der Kreideformation von der Insel Wight zeigte sich nach der Analyse von T. L. Phipson (1) wesentlich aus phosphors. Kalk bestehend. Es hatte ein spec. Gew. = 2,71 und enthielt :

HO	X*)	Y**)	CaO	MgO	PO_5	Fl	Cl	SO_3	Z†)	Summe
11,00	6,62	4,40	38,52	1,00	32,48	3,90	Spur	Spur	2,18	100,00.

*) Organ. Subst. **) Sand u. s. w. †) Eisenoxyd, Uranoxyd, Schwefelkies und Verlust.

(1) Chem. News VI, 194.

Chemische Geologie.

Allgemeine Vorstellungen über eine Classification der in den Mineralien vertheilten Elemente hat H. Sainte-Claire Deville (1) besprochen; Cotta (2) solche über Gesteinsbildungen und eine darauf gegründete Classification der Gesteine mitgetheilt. Allgemeines.

M. V. Lipold (3) macht Mittheilungen von E. Jahn's chemischen Untersuchungen der durch Basalteruptionen (4) des Kunětitzer Berges bei Pardubitz in Böhmen auftretenden Contactwirkungen auf den theils angrenzenden, theils im Basalt eingeschlossenen petrefactenführenden Plänermergel. A. B. und C. Plänermergel im Contact mit Basalt. D. bis incl. H. Plänermergel aus der Nähe des Basaltes. J. bis L. derselbe Mergel von anderen, dem Basalt entfernteren Punkten (Kerhleb-Neukönigsgrätz.). Metamorphismus. Localer.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.	I.	K.	L.
CaO, CO_2	5,00	18,63	5,40	9,11	27,27	10,03	10,48	15,49	15,60	45,01	11,13
MgO, CO_2	0,46	—	9,99	—	—	—	—	—	1,76	—	2,66
CaO ätzend	—	8,41	—	2,96	4,37	2,21	3,52	3,54	—	—	—
MgO ätzend	—	1,88	—	0,64	2,64	0,50	1,01	1,08	—	—	—
Kalksilicat	4,98	4,24	1,80	0,63	1,97	0,27	0,34	1,56	0,28	1,16	0,31
Magnesiasilicat	1,45	1,52	0,92	1,11	1,42	0,68	0,98	1,78	0,46	0,29	0,19
Fe_2O_3	13,42	15,60	14,20	9,84	10,57	3,88	16,94	8,70	5,11	8,21	8,32
Al_2O_3	7,62			12,20	11,03	6,90	7,93	14,62	11,76	5,03	15,08
Alkalien	4,84	2,34	2,48	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
SiO_2	59,69	47,40	61,00	52,50	34,81	68,16	49,90	47,64	52,69	25,80	47,02
SO_3	—	—	—	—	—	—	—	—	Spur	Spur	0,41
Glühverlust	2,40	5,00	4,20	10,60	7,00	7,20	8,20	5,60	12,40	14,40	11,20
Spec. Gew.	2,686	2,716	2,560	2,126	2,383	2,416	2,340	2,303	2,122	2,183	—

(1) Compt. rend. LIV, 782, 880, 949. — (2) Jahrb. Min. 1862, 641. — (3) Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanstalt [2] XII, 157. — (4) Vgl. unter Gesteinsanalysen die Beschaffenheit der Basalte.

Aus diesen Analysen folgt 1) dafs unter der Einwirkung des heifsen Basaltes der Kalk und die Magnesia des im Contact mit ihm stehenden Mergels Kohlensäure verlor und dafs Wasser, organische Substanzen und allenfalls vorhandene Schwefelsäure entwichen; 2) dafs der Mergel im Contact mit Basalt Kieselsäure und Alkalien aufnahm und 3) dafs das spec. Gew. des Mergels im Contact mit Basalt sich vergröfserte.

Mineralbildung.

K. v. Fritsch (1) hat eine Inaugural-Dissertation über die Mitwirkung electrischer Ströme bei der Bildung einiger Mineralien geschrieben.

Gesteinsbildung. Dolomit, Kalkstein.

Leymerie (2) ist der Meinung, dafs die 1861 von Ihm in seinen *Elémens de Minéralogie et de Géologie* ausgesprochene Ansicht über die Bildung des Kalksteins und Dolomits, welcher zufolge die paläozoischen Meere Chlorcalcium und Chlormagnesium anstatt des Chlornatriums enthalten und durch Zuflufs von Natroncarbonat haltenden Gewässern erstere zu kohlens. Kalk und Dolomit unter Bildung von Chlornatrium umgesetzt hätten, durch eine 1844 von Cordier in einem versiegelten und in der Sitzung der *Académie des sciences* vom 17. Februar 1862 eröffneten Pakete niedergelegte Note Bestätigung erhielte. J. St. Hunt (3) bemerkt dazu, dafs auch Er schon dieselben Ideen im *American Journ. of Science* Jan. 1858 dargelegt und ausführlicher in einem Aufsatze im *Quarterly Journ. of Geol. Soc.* 1859, S. 488 gegeben habe.

Bildung von Kupfererzen.

Ueber Bildung geschwefelter und gesäuerter Kupfererze aus Kupferkies auf den Kupfererzlagerstätten des Bezirkes Lack (Krain) hat F. M. Stapf (4) Mittheilungen gemacht.

(1) Ein Ausz. der Dissertation in Jahrb. Min. 1862, 730. — (2) Compt. rend. LIV, 566. — (3) Ebendas. 1190. — (4) Berg- und Hüttenm. Zeit. 1862, 121.

H. v. Meyer (1) sucht die Bildung der Stylolithen von Friedrichshall aus Krystallisationserscheinungen des Gypses und durch pseudomorphische Vorgänge zu erklären. Stylolithenbildung.

J. Roth (2) zeigt an einigen Beispielen, dafs die von Sartorius von Waltershausen (3) vorgeschlagene Methode der Berechnung des mineralogischen Bestandes krystallinischer Gesteine, welche auf einem Systeme linearer Gleichungen beruht, aus denen durch Elimination gewisse unbekannte Gröfsen bestimmt werden, eben so umständlich, als bezüglich der Resultate, zu denen man auf diesem Wege gelangt, unzuverlässig sei. Gesteinsuntersuchungen. Allgemeines.

C. Rammelsberg (4) hat meistens von Ihm selbst an Ort und Stelle gesammelte Phonolithvarietäten analysirt oder unter Seiner Leitung analysiren lassen. *α) aus Böhmen.* A. Phonolith vom Teplitzer Schlofsberg (5). B. von Kostenblatt (6), a) Zerlegung durch concentrirte Salzsäure, b) durch eine Mischung von 1 Th. Säure und 2 Th. Wasser. C. von Borczen (Biliner Stein) bei Bilin, a) Analyse von Guthke, b) des Theils I von Rammelsberg. *β) aus der Rhön.* D. Phonolith von der Milseburg, analysirt von R. Schepky. E. Von der Steinwand; nur I und das Verhältnifs von I : II bestimmt. F. vom Ebersberg bei Poppenhausen, von Schmid analysirt. G. vom Pferdekopf. Böhmische und Rhön-Phonolithe.

(1) Jahrb. Min. 1862, 590. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIV, 676. — (3) Nachr. d. Univ. u. d. k. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1862, 206. — (4) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. XIV, 750. — (5) Bezüglich früherer Analysen desselben Gesteins vgl. Jahresber. f. 1861, 1055. — (6) Ebendaselbst.

Böhmische- und Rhön-Phonolithe.

Die Zersetzung der Gesteine geschah im Allgemeinen mittelst concentrirter Salzsäure bei Siedhitze, die entstandene Gallerte wurde mit Wasser verdünnt, filtrirt und der Rückstand nach dem Trocknen, Glühen und Wägen mit kohlens. Natron wiederholt ausgekocht. Der zurückbleibende Theil des Gesteines ist I. durch dessen Abzug vom Ganzen die Menge des zersetzbaren Antheils II. sich ergiebt. Die Gesammtmischung III. ist durch Addition von I. und II. erhalten. Der Eisenoxydulgehalt des Auszuges wurde volumetrisch bestimmt.

a.	III.				I.				
	A.	B.		C.	A.	B.		C.	
		a.	b.	a.		a.	b.	a.	b.
SiO_3	58,16	58,04	57,22	55,95	42,28	40,49	40,49	46,16	45,14
Al_2O_3	21,57	20,75	20,91	21,58	25,09	24,49	25,14	26,62	25,16
Fe_2O_3*)	2,77	1,80	1,55	3,06	6,12	6,51	5,52		1,19
FeO	—	—	—	—	—	—	—	3,05 (Fe₂O₃, FeO, MnO zusammen)	1,43
MnO	0,24	—	—	—	0,58	—	—		1,65
MgO	1,26	1,08	1,77	0,18	0,92	2,20	1,92	0,34	0,71
CaO	2,01	2,82	3,47 (CaO und BaO)	0,88	7,11	5,75	6,34	1,08	2,18
BaO	—	0,21		—	—	—	—	—	—
NaO	5,97	5,02	4,89	11,42	8,24	6,40	5,62	16,51	14,44
KO	6,57	7,37	7,22	5,22	3,89	3,72	4.38	2,31	3,43
HO	2,03	2,92	2,90	1,91	7,18	10,49	10,33	3,77	3,21
Summe	100,58	100,01	99,93	100,20	101,68	100,05	99,74	99,84	98,54

	II.			
	A.	B.	C.	
			a.	b.
SiO_3	64,28**)	64,75**)	63,75**)	66,10
Al_2O_3	20,18	19,33 (Al_2O_3 und Fe_2O_3)	19,26	16,87
Fe_2O_3	1,45		—	3,07
MgO	1,40	0,66	1,71	Spur
CaO	Spur	1,71	2,35 (CaO und BaO)	0,68
BaO	—	0,29		Spur
NaO	5,07	4,50	4,60	6,18
KO	7,62	8,76	8,33	8,26
Summe	100.	100.	100.	100,66.

*) Alles Eisen als Oxyd berechnet, **) Aus dem Verlust.

Böhmische und Rhön-Phonolithe.

β.	III.				I.			
	D.	E.	F.	G.	D.	E.	F.	G.
CO_2	—	—	0,44	—	—	—	1,67	—
TiO_2	—	—	0,65	0,13	—	—	0,42	0,10
SiO_3	59;64	—	56,09	57,54	39,76	51,95	33,32	42,48
Al_2O_3	16,40	—	17,45	18,06	24,02	17,31	22,08	22,12
Fe_2O_3	5,43	—	5,30	4,70	5,01	4,13	4,79	3,54
FeO	—	—	—	—	3,19	—	5,08	4,08
MnO	0,12	—	0,21	0,06	0,57	—	0,80	0,20
MgO	Spur	—	1,51	1,20	Spur	0,64	1,67	1,34
CaO	1,59	—	6,39	4,75	3,07	4,31	10,64	7,48
BaO	—	—	0,16	0,19	—	—	—	—
NaO	7,24	—	4,21	5,65	12,57	13,25	4,07	5,65
KO	7,68	—	5,62	5,13	2,88	4,92	4,10	3,22
HO	2,26	1,43	3,27	3,19	10,26	5,37	12,42	10,69
Summe	100,36	—	101,30	100,60	101,33	101,88	101,06	100,90

	II.		
	D.	F.	G.
TiO_2	—	0,73	0,15
SiO_3	65,25 *)	64,28	63,65 *)
Al_2O_3	14,25	15,80	16,83
Fe_2O_3	4,55	3,47	3,26
MgO	Spur	1,45	1,14
CaO	1,17	4,87	3,58
BaO	—	0,22	0,28
NaO	5,74	4,26	5,66
KO	9,04	6,16	5,96
Summe	100.	101,19	100.

*) Aus dem Verlust.

Die Phonolithe der Röhn lassen deutlich glasigen Feldspath und Sphen erkennen, die böhmischen nur ersteren. Wahrscheinlich enthält der bei der Zersetzung des Gesteines restirende Feldspath immer Baryt und etwas Kalkerde. Der zersetzbare Antheil der Phonolithe ist mineralogisch-chemisch nicht definirbar.

Porphyr.

Eine braunrothe, deutlich geschichtete, Glas ritzende und am Stahle Funken gebende Probe eines dem Rothliegenden von Halle a. d. Saale angehörenden und theilweise zersetzten Porphyrfragments ergab bei Ad. Goebel's (1) Analyse :

(1) N. Petersb. Acad. Bull. V, 500.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
77,168	11,153	4,753	Spur	0,344	0,378	2,260	1,782	2,138	99,976.

(Leopardit). Ein geflecktes, früher von Shepard als Leopardit bezeichnetes Feldspathgestein von Charlotte, Mecklenburgh County, N. C., wurde auch bei der Steele Mine, Montgomery County, N. C. entdeckt und von Genth (1) als ein ächter, von Eisen- und Manganverbindungen gefleckter gelber Porphyr erkannt. Die kryptokrystallinische feldspathige Grundmasse ist mit kleinen Orthoklas- und Quarzkrystallen durchsäet. Die Analyse ergab :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	NaO	KO	Glühverl.	Summe
75,92	14,47	0,88	0,09	0,02	4,98	4,01	0,64	100,01.

der Zusammensetzung von Bunsen's normaltrachytischer Substanz sich sehr nähernd.

Felsitporphyr. K. v. Hauer (2) analysirte einen zersetzten, grünlich- und grauweifsen, dichten, stellenweise porösen Felsitporphyr (Thonsteinporphyr) aus einem Stollen von Blacko im Orljava-Gebirge (Slavonien). Die Grundmasse war hie und da sphärulithisch und enthielt nur sparsam sehr kleine Quarz- und Orthoklas-Einsprenglinge. Das Gestein war zusammengesetzt aus :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	HO	Summe
68,0	19,2	Spur	2,4	10,0	99,6.

Pechstein und Perlstein. H. Fischer (3) hat Seine Ideen über die Entstehung des Perl- und Pechsteines mitgetheilt.

Granite des Harzes. Unter dem Titel „*Der Granit des Harzes und seine Nebengesteine* (*Hornfels, Gneifs, Diorit, Syenit u. s. w.*)" hat C. W. C. Fuchs (4) seine chemisch-geologischen Untersuchungen der unter viererlei geognostischen Formen des Auftretens im Gebiete des Harzes vorkommenden Granite veröffentlicht. Die drei ersten Arten des Granitvorkommens sind stockförmig, nämlich :

(1) Sill. Am. J. [2] XXXIII, 197; Chem. Centr. 1862, 742; J. pr. Chem. LXXXVIII, 262; Rép. chim. pure V, 326. — (2) Verhandl. der k. k. geol. Reichsanst. [2] XII, 204. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIV, 312. — (4) Jahrb. Min. 1862, 769 u. 897.

Granite des Harzes.

A. *der Granit des Ockerthales*, dessen mineralogische Zusammensetzung im Allgemeinen folgender Charakteristik entspricht : vorwaltender, weifslicher Orthoklas, wenig hellgrüner, matter Oligoklas und rauchgrauer Quarz bilden ein Gemenge, welches von schwarzem Glimmer und schwarzem Turmalin, die hier als petrographische Aequivalente erscheinen, durchstreut ist. Hierher gehört :

1) Granit vom Ziegenrücken, in Zersetzung begriffenen Oligoklas und Turmalin enthaltend. — 2) Granit von der Mitte und 3) von der Grenze des Granitstockes entnommen; letztere beiden von Graba analysirt. — 4) Feinkörniger Granit aus einem Gange im Gabbro des Eckerthales, anhangsweise zu dieser Gruppe gehörend, von schmutziggelber Farbe und mit Punkten rother Granatsubstanz. — 5) Granitartiges Gestein aus einem Gange des Gabbro in der Nähe des Wasserfalles im Radauthal; vorwaltend aus fleischrothem Orthoklas, ferner aus einem farblosen durchsichtigen kieselsäurereichen Oligoklas (1) und wenig Quarz bestehend. Glimmer ist durch ein augitisches Mineral (2) vertreten. Zahlreiche Titanitkrystalle sind eingesprengt. — 6) Granit vom Ettersberg, aus dem gröfsten Granitgang im Gabbro; kleinkörnig, mit vielem Quarz, wenig Oligoklas und schwarzem Glimmer.

B. der Brocken-Granit, aus rothem Orthoklas, weifslichem oder grünlichem Oligoklas, wenig Quarz und dunklem Glimmer gebildet; ist in allen seinen Eigenschaften im ganzen Gebiete sehr gleichförmig. Es gehört hierher :

7) Der Granit vom Gipfel des Brockens, von ziemlich frischem Aussehen, aus einiger Tiefe genommen. — 8) Granit vom Rehberge, feinkörnig, fast porphyrartig durch ausgeschiedenen Orthoklas, mit sehr vereinzeltem Glimmer. — 9) Granit vom Meineckenberg im Ilsethale, mit vorwaltendem frischem, hellgrünem, gestreiftem Feldspath, wenig weifsem Feldspath und vielem Glimmer neben wenig Quarz. Die frischeste Varietät der Brocken-Gruppe. — 10) Granit ebendaher, von abweichenden Eigenschaften (3), von Schilling analysirt. — 11) Bunter Granit aus dem Gruhebeck (Seitenthal des Ilsethals), enthält violetten Quarz und in etwa gleichen Mengen grünen Oligoklas und rothen Orthoklas, auch neben wenig Glimmer Turmalin. — 12) Derselbe in zersetztem

(1) Vgl. mineral. Ber. unter Oligoklas S. 734. — (2) Vgl. ebendaselbst unter Augit S. 721. — (3) Wegen eines Druckfehlers im Original nicht näher zu characterisiren.

Granite des Harzes. Zustande. — 13) Granit vom Meineckenberg (schwarzer Granit, Jasche); feinkörniges Gemenge von weifsem Feldspath, wenig dunkelgrauem Quarz und vielen schwarzen Glimmerschuppen, zu den Uebergangsgesteinen gehörig.

C. *Granit der Rammberg-Gruppe,* unterscheidet sich allgemein durch ein feineres Korn und durch lichtere Färbung des Orthoklases von den Gesteinen der vorigen Gruppe; der Oligoklas ist nicht gut erkennbar; Glimmer von heller und dunkler Farbe.

14) Granit vom Hexentanzplatz, gehört zu den quarzreichsten Graniten des Harzes und ist nicht mehr ganz frisch. — 15) Granit von Friedrichsbrunn mit theilweise weifsem Glimmer.

D. Ganggranite im Gabbro von sehr wechselnden Eigenschaften; vergl. A. 4, 5, 6.

		SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe	Spec. Gew.
A.	1)	75,46	11,89	3,52	1,25	0,08	4,40	2,56	1,12	100,28	2,619 bei 8° R.
	2)	76,69	13,17	2,73*)	1,72	0,86	5,18	1,25	—	101,06	— —
	3)	77,25	13,68	2,67	0,60	0,16	5,32	1,78	—	101,46	— —
	4)	78,00	15,03	3,71	1,75	0,10	3,81	3,60	0,67	101,67	2,598 bei 10° R.
	5)	63,66	9,85	7,77	6,56	2,23	7,12	2,76	0,53	100,30	— —
	6)	76,97	13,40	1,16	0,42	—	7,09	0,22	0,76	100,02	2,608 bei 12° R.
B.	7)	73,71	13,46	2,20*)	1,15	1,93	4,59	2,60	1,12	100,76	2,62 bei 12° R.
	8)	75,06	13,00	3,54*)	0,88	0,01	4,16	3,06	1,06	100,77	2,60 bei 13° R.
	9)	66,81	19,05	5,02	3,26	0,31	2,78	2,85	1,30	101,38	2,58 bei 4° R.
	10)	75,10	13,03	3,23	1,27	0,01	3,80	3,92	0,62	101,18	2,56 bei 7° R.
	11)	72,21	15,61	3,45	1,76	0,43	4,14	2,80	0,84	101,24	2,67 bei 12° R.
	12)	72,19	15,25	3,62	0,53	0,40	3,04	3,27	1,80	100,10	— —
	13)	58,98	12,38	9,45*)	7,57	4,37	5,52	0,84	1,83	100,94	— —
C	14)	76,81	10,95	2,19	0,83	0,02	5,26	3,10	0,85	100,01	2,65 bei 12° R.
	15)	73,84	14,33	2,63	0,44	0,02	8,15	0,04	1,19	100,64	2,648 bei 16° R.

*) Fe_2O_3.

Bezüglich der Entstehung des Granites im Harzgebirge glaubt Fuchs sich dahin aussprechen zu dürfen, dafs dieses Gestein das Product einer langsamen Umwandlung sedimentärer Gesteine auf nassem Wege sei. Bezüglich der Begründung dieser Meinung mufs auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

Granite Irlands. S. Haughton (1) hat seine chemisch-geologischen

(1) Quart. Journ. Geol. Soc. XVIII, 403.

Untersuchungen Irländischer Granite fortgesetzt (1) und solche auf die Gesteine der südwestlich streichenden Kette der Grafschaft Donegal ausgedehnt. Er analysirte : Granite Irlands.

A. Granit von Ardmalin, bei Malin Head, grobkörnig, mit viel Quarz, rothem Orthoklas und kleinen Nestern eines chloritisch aussehenden Glimmers. — B. Granit von Unismenagh, bei Dunaff Head, mittelkörnig, mit blafs-rothem Orthoklas, grauem Oligoklas (?) und schwarzem bis schwärzlich-grünem (nesterweise vorkommendem) Glimmer. — Granit von Glen, grobkörnig, gneufsartig, mit kaum sichtbarem Quarz, rothem, in grofsen Krystallen ausgeschiedenem Orthoklas, durchscheinendem, weifsem Oligoklas und grünen, mit Lagen von Feldspath abwechselnden Glimmerstreifen. — D. Granit ebendaher, gneusartig und grobkörnig, im Granit C. eingeschlossen, enthält weifsen triklinometrischen Feldspath (Oligoklas?) und pechschwarzen Glimmer. — E. Granit von Glenveagh, porphyrartig und grobkörnig, mit deutlichem, blafsrothem Orthoklas, wenig deutlichem Quarz und vielem pechschwarzen feinschuppigen Glimmer. — F. Granit ebendaher; gneusartig und feinkörnig mit kaum sichtbarem Quarz, weifsem, zuckerkörnigem Feldspath (Oligoklas?) und ganz schwarzem, starkglänzendem Glimmer. — G. Granit von Poison Glen; mittelkörnig, mit Quarz, grofsen Krystallen eines blafsrothen Orthoklases und pechschwarzem, glänzendem Glimmer. — H. Granit, ebendaher; grobkörnig mit deutlichem Quarz, grofsen Krystallen fleischrothen Feldspaths und zerstreuten Flecken von grünem Glimmer. — I. Granit von Doocharry Bridge; mittelkörnig mit einer Neigung zum Porphyrartigen, bestehend aus Quarz, röthlichem Orthoklas, grauem Oligoklas und wenig schwarzem Glimmer. — K. Granit von Barnesmore Gap, grobkörnig, röthlich, zolldick geplattet; mit viel grauem Quarz, blafsrothem Feldspath und grünem, sehr compactem, von Hornblende schwer zu unterscheidendem Glimmer, welcher oberflächlich in eine grünerdeartige Substanz übergeht. — L. Granit von Arranmore Island; porphyrartig mit vorwaltendem Feldspath; führt viel grauen Quarz, deutlich individualisirten Feldspath und untergeordnete Mengen eines glänzenden, schwarzen, von gewissen Seiten hornblendeartig erscheinenden Glimmers. — M. Granit von Tory Island; grobkörnig, zolldick geplattet und meist ganz aus rothem Feldspath und grünem, mitunter auch weifsem Glimmer bestehend. — N. Granit von Ardara, grobkörnig, gneusartig mit kleinen Quarzkörnern, Klumpen von fleischrothem Orthoklas und grauem Oligoklas, und mit grofser Menge eines schwarzen, Gneusstructur erzeugenden Glimmers. Sphen kommt accessorisch in kleinen Krystallen darin vor. — O. Granit von Dunlewy; besteht aus einem

(1) Vgl. Jahresber. f. 1855, 993.

Granite Irlands.

innigen, weifslich-grauen Gemenge von Quarz und Feldspath mit ausgeschiedenen Orthoklasindividuen, Flecken eines chloritisch aussehenden Glimmers und kleinen Granatkrystallen. Dieser Granit lagert unmittelbar am körnigen Kalk des Dunlewy-Bruches. — P. Granit von Anagarry, eine feldspathige Grundmasse bildend, mit grofsen Orthoklaseinsprenglingen und Quarzfragmenten. Enthält accessorisch Sphen (stellenweise häufig), mitunter auch Hornblende. Steht mit Kalkstein im Contact.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	NaO	KO	MnO	HO	Summe
A.	70,00	16,36	2,80	0,08	1,12	0,71	4,13	4,66	—	—	99,86
B.	65,80	12,80	6,64	0,18	2,92	1,78	4,16	4,40	—	1,20	99,88
C.	68,96	17,40	2,52	—	2,80	0,41	3,03	5,25	—	—	100,37
D.	58,44	20,00	6,44	2,05	4,72	1,57	3,81	2,82	—	—	99,85
E.	69,36	16,00	3,03	0,30	2,29	0,54	4,17	4,47	—	—	100,16
F.	68,00	16,80	3,68	0,65	4,05	0,95	4,32	2,04	—	—	100,49
G.	68,20	15,96	3,69	1,00	2,92	0,78	3,75	4,14	—	—	100,44
H.	70,64	15,64	2,64	—	2,47	0,15	3,81	4,53	—	—	99,88
I.	72,24	14,92	1,63	0,23	1,68	0,36	3,51	5,10	0,32	—	99,99
K.	73,60	13,80	2,00	—	0,79	0,50	4,29	5,22	—	—	100,20
L.	68,80	16,40	2,60	0,65	1,75	0,85	3,78	5,31	—	—	100,14
M.	69,20	16,40	2,09	1,00	1,03	0,85	4,20	5,22	—	—	99,99
N.	55,20	19,28	6,08	0,46	5,08	3,66	4,63	3,17	0,96	0,64	99,16
O.	75,24	13,36	0,60	—	2,25	0,14	4,86	3,27	—	—	99,72
P.	78,04	15,20	—	—	1,60	0,07	2,88	7,32	—	—	100,11

Granit.

Rube (1) hat, im Zusammenhange mit Seiner chemischen Untersuchung (2) des feinkörnigen Granits von Altenberg im Erzgebirge, auch die, die zahlreichen Quarzgänge desselben Gesteins begleitenden dunkeln Streifen A. und ferner das an den Granit grenzende sogenannte Zwittergestein (Zinnstein als Gemengtheil führenden Granit) B. analysirt und gefunden :

	SiO_3	TiO_2	SnO_2	CuO	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A.	71,57	0,52	0,69	0,27	12,40	7,22	Spur	1,50	0,05	2,80	1,60	1,30	99,65
B.	71,84	0,90	0,65	Spur	14,40	7,00	Spur	0,63	0,79	2,30	0,67	1,11	100,29.

Rapakivi.

Veranlafst durch die Erscheinung, dafs der aus der (finnisch) „Rapakivi“ (fauler Stein) genannten Granitvarietät von Pyterlaks, unweit der grofsen Poststrafse von Wiborg nach Friedrichshamm gearbeitete Monolith der Alexandersäule zu Petersburg bereits nach 30 Jahren seiner Auf-

(1) Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1862, 74. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1061, Analyse A.

Rapakivi.

richtung in der bedenklichsten Weise Symptome der Zerstörung zeigt, hat H. Struve (1) eine genauere Untersuchung dieses Phänomens wie des Gesteins und seiner Gemengtheile unternommen. Er wählte als Untersuchungsmaterial den Rapakivi von gleicher Beschaffenheit aus dem Steinbruche Himmeküll auf der östlichen Seite der Meeresbucht von Pyterlaks. Dieses in Finnland sehr verbreitete und überall in auffallender Weise dem Zerfallen unterworfene Gestein besitzt eine eigenthümliche concretionäre Structur. Eiförmige Knollen von hell- bis dunkelbraunem, häufig von einer Oligoklashülle umgebenem, und von Quarz und schwarzem Glimmer schichtenweise concentrisch schalig oder vom Centrum aus schraubengewindeartig durchwachsenem Orthoklas liegen in einem Gemenge von Glimmer und Quarz eingebettet. Das spec. Gew. des Gesteins ist = 2,642, während das der Orthoklasconcretionen = 2,577 gefunden wurde. Die Gesammtanalyse des Rapakivi ergab :

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	KO	NaO	HO	Summe
1)	75,06	0,36	11,70	1,04	1,57	Spur	0,19	1,01	6,25	2,56	0,68	100,37
2)	77,71	0,48	10,18	1,41	2,15	Spur	0,21	1,18	4,50	1,85	0,48	100,00

entsprechend einem Gemenge von 6,71 pC. Glimmer, 61,46 Orthoklas und 31,83 Quarz (2).

Um die Verwitterungsfähigkeit des Gesteins zu prüfen, wurden gepulverte Proben der beiden analysirten Varietäten in einer Flasche der Einwirkung eines Kohlensäurestromes, der während 5 Tage je zwei Stunden durch die Suspension des Pulvers in 21 Liter Wasser geleitet wurde, ausgesetzt.

Nach der Klärung durch Stehenlassen wurde die Flüssigkeit mit dem Heber abgehoben und in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Unter diesen Bedingungen wurden aus 100 Gewichtstheilen des Granits aufgelöst :

(1) Mém. de l'acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg [7] VI, Nr. 4. — (2) Bezüglich der Zusammensetzung dieser Gemengtheile vgl. die betr. Artikel im Bericht über Mineralogie.

Rapakivi.

	SiO_2	FeO	CaO	MgO	KO *)	Summe
1)	0,110	0,206	0,307	0,123	0,249	0,995
2)	nicht best.	0,156	0,199	0,085	0,052	—

*) als KCl in Lösung.

Da der schwarze lepidomelanartige, durch Salzsäure vollständig zersetzbare Glimmer (1) derjenige Gemengtheil des Gesteins ist, in welchem sich der Eisengehalt wesentlich concentrirt, so meint Struve, dafs die durch Kohlensäure aufgelösten Substanzen aus jenem Glimmer stammen. Das Zerfallen des Rapakivi jedoch müsse nicht durch Verwitterung des die Orthoklasconcretionen trennenden Glimmers, sondern vielmehr durch die Fähigkeit des Feldspaths, bei mehr oder weniger grofsen Temperaturschwankungen, welche durch Injectionen feurig-flüssiger, im Rapakivi auftretender Ganggranite erzeugt wurden, zu zerspringen, erklärt werden.

Syenitgranit. Ein aus Hornblende, Oligoklas, wenig Quarz und Sphen bestehender Syenitgranit von Donegal in Irland bestand nach Haughton's (2) Analyse aus :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	FeO	MnO	Summe
58,04	16,08	8,27	6,52	2,94	4,65	2,21	0,45	1,12	100,28

Syenit. In dem feinkörnigen Syenit vom steilen Stiege im Harz, welcher ein Gemenge von glänzend schwarzer, oft deutlich spaltbarer Hornblende mit wenig weifsem, das Gestein weifs punktirendem Feldspath darstellt, fand C. W. C. Fuchs (3) :

Sp. Gew.	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
2,865	56,36	20,05	7,96	7,22	4,12	1,70	2,74	0,62	100,77

entsprechend einem Gemenge von 33,2 pC. Orthoklas und 66,8 Hornblende.

Nosean-Melanitgestein. Anschliefsend an Seine früheren Untersuchungen (4) von Gesteinen aus dem vulkanischen Gebiete des Nieder-

(1) Ueber das Vorkommen von ebenfalls leicht zersetzbarem Apophyllit im Rapakivi vgl. Beck's Mittheilungen S. 746. — (2) Quart. Journ. Geol. soc. XVIII, 416. — (3) Jahrb. Min. 1862, 812, in der bei „Granite des Harzes“ citirten Abhandlung. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 809.

rheines hat G. vom Rath (1) das Nosean-Melanitgestein vom Perlerkopf einer chemischen Prüfung unterworfen. Die meist dichte, mitunter etwas poröse Gebirgsart wird wesentlich aus Nosean und glasigem Feldspath mit untergeordneter Hornblende und Melanit und geringeren Mengen von Augit und Sphen gebildet. Mehrere Monate mit Salzsäure behandelt wird sie mürbe, die Feldspathkrystalle treten glänzend hervor, während der Nosean zwar nicht ganz verschwindet, aber stark angegriffen erscheint. Die übrigen Gemengtheile werden dabei wenig angegriffen. Der Magnet zieht aus dem Gesteinspulver keinen Magneteisenstein aus. Das spec. Gew. kleiner Gesteinsstücke ist = 2,6395 (bei 15° C.) Die Proben I. a und b wurden mit kohlens. Natron aufgeschlossen, II. mit Fluorwasserstoff. Die Analysen ergaben : Nosean-Melanitgestein.

	SiO_3	SO_3	Cl	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I. a	49,49	*)	0,37 **)	18,04	8,91	6,81	1,86	*)	*)	1,79	—
I. b	48,41	1,24	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	*)	—
II.	*)	*)	*)	28,11		6,08	1,50	6,90	6,51	*)	
Mittel	48,95	1,24	0,37	18,43	9,10 †)	6,42	1,48	6,90	6,51	1,79	101,14

*) nicht bestimmt. — **) Durch besondere Analyse bestimmt — †) entsprechend 8,19 FeO und 1,82 Fe_2O_3.

Das Gestein wurde ferner mit verdünnter Salzsäure ($^1/_3$ HCl + $^2/_3$ HO) 24 Stunden bei 50 bis 75° C. behandelt, die Masse eingedampft, gewogen und mehrmals mit Natronlauge behandelt zur Entfernung der abgeschiedenen Kieselsäure. So wurde es zerlegt in 49,89 unzersetzbaren Rückstand und 50,11 pC. löslichen Antheil. Der letztere enthielt in 100 :

SiO_3	SO_3	Cl *)	Al_2O_3 **)	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe †)
36,15	2,27	0,74	28,05	6,72	4,20	0,42	7,27	11,82	3,59	101,23

*) Auf den löslichen Anth. berechnet. **) Entspr. 6,04 FeO und 1,34 Fe_2O_3. — †) Ein Theil des Ueberschusses rührt vom Sauerstoff der Basis her, mit dessen Metall das Chlor verbunden war.

Nimmt man das Verhältniſs des löslichen Antheils zum Unlöslichen = 1 : 1 an, so läſst sich die Zusammensetzung des letzteren für 100 berechnen zu :

(1) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIV, 655.

Nosean-Melanitgestein.

SiO_2	SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3*)	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
61,75	0,2	8,8	11,5	8,6	2,4	6,5	1,2	99,95

*) Entspr. 10,3 Oxydul mit 2,3 Oxyd.

Vom Rath berechnet dann aus dem Alkaligehalt dieses unlöslichen Theils die Zusammensetzung des unzersetzbaren Feldspaths, welche den Thonerdegehalt fast ganz absorbirend, auf Sanidin deutet. Der Rest läfst erkennen, dafs er einem Gemenge von Hornblende (auch Augit) und Melanit angehört.

Mit Rücksicht auf die schwankende Zusammensetzung des Noseans glaubt vom Rath, dafs der zersetzbare Antheil des Gesteins in seinem chemischen Bestande hinreichend mit dem dieser Mineralspecies übereinstimme.

Derselbe (3) analysirte auch die Lava der Hannebacher Ley, welche als dichtes Gestein erscheint, in dem man mit bewaffnetem Auge 1) ein weifses oder farbloses, prismatisches, feldspathartiges Mineral, 2) lichtgrüne Augitprismen, 3) undurchsichtige, mit dem Magnet ausziehbare Körnchen von Magneteisenstein und 4) kleine gelbliche Körnchen eines unbestimmbaren Minerals erkennen kann. Das spec. Gew. kleiner Gesteinsstücke war bei 13,5° C. = 2,879. In kalter Salzsäure bleicht das Gestein, wird mürbe und läfst das Gemenge deutlicher wahrnehmen. Die gelben Körner verschwinden und Augit und Feldspath wird blofsgelegt. In heifser Salzsäure wird auch der Feldspath zersetzt. Schwefelsäure und Phosphorsäure war im Gestein nicht zu finden; ein geringer Mangangehalt war beim Schmelzen der Masse mit kohlens. Natron zu beobachten. Die Lava enthielt :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	42,88	13,99	15,72*)	12,64	3,94	—	—	3.08	100,94
II.	—	—	—	—	—	3,96	4,73	—	

*) Entsprechend 14,14 FeO und 3,14 Fe_2O_3.

Salzsäure zerlegte die Gebirgsart in 29,20 pC. unlöslichen Rückstand und 70,80 löslichen Antheil, welcher letztere in 100 bestand aus :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
41,59	18,82	16,32*)	6,80	1,07	5,35	6,52	4,35	100,82

*) Entsprechend 14,69 FeO mit 3,27 Fe_2O_3.

(1) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. XIV, 655.

Daraus berechnet sich im Vergleich mit der Gesammtzusammensetzung für den unlöslichen Rückstand :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe.
46,3	4,3	14,3 *)	26,8	10,9	0,5	0,4	103,5

*) Entsprechend 12,86 FeO und 2,87 Fe_2O_3.

Vom Rath schliefst aus diesen analytischen und jenen mineralogischen Prüfungen, dafs der unlösliche Gesteinsantheil ausschliefslich aus Augit bestehe, der lösliche aber schwierig zu deuten sei, wiewohl der geringe Kieselsäuregehalt desselben auf Labradorit oder Anorthit als feldspathigen Gemengtheil hinweise.

M. V. Lipold (1) theilt E. Jahn's (2) Analysen einiger Basaltvarietäten (3) der Umgebung von Pardubitz in Böhmen mit. A. Basalt vom Kunětitzer Berge, von dunkler bis licht graugrüner Farbe, dicht, körnig, klingend, z. Th. porös mit vielen Analzim-, Mesotyp-, Schwefelkies- und Kalkspath- führenden Drusenräumen. In der Grundmasse wurden basaltische Hornblende, Sanidin?, Magneteisenstein und einzelne Glimmerblätter erkannt. Sphen und Olivin konnte nicht beobachtet werden. Diese Varietät ist leicht verwitterbar. Spec. Gew. = 2,406 bis 2,578. B. typischer Basalt vom Wolfsberg. C. Basalt des Spojiler Ganges, von dunkel braungrüner bis schwarzer Farbe, dicht und hart, fast ohne Drusen- und Blasenräume, führt Olivin, Labrador, Augit, Magneteisen und schwarzen Magnesiaglimmer. In der Grundmasse sind einzelne Krystalle basaltischer Hornblende und Kalkspathkörner zerstreut. Schwer verwitterbar. Spec. Gew. = 2,924. Basalt.

	SiO_3	Fe_2O_3 *)	Al_2O_3	Alkalien	CaO	MnO	MgO	CO_2	PO_5	Cl	FeS_2	X †)
A.	42,00	18,61	18,80	7,50	4,20	0,75	0,59	2,20	0,63	0,04	0,06	4,93
B.	42,40	26,74	11,80	4,40	10,96	0,74	0,22	—	0,76	—	—	3,30
C.	38,72	19,20	14,43	6,30	9,72	0,63	0,94	—	0,76	—	—	6,70

Bei A. mit Spuren von TiO_2 und Fl und 0,80 HO, letzteres hygroscopisches Wasser.

*) Als solches in Rechnung gebracht, während Oxydul nachweisbar im Gestein enthalten ist. — †) Glühverlust.

(1) Verhandl. der k. k. geol. Reichsanstalt [2] XII, 157. — (2) Ziva, 1859, 4. Heft, 197. — (3) Der grofse Alkali- und geringe Kieselsäuregehalt stellt diese Gesteine wohl den Nepheliniten und Leucitophyren nahe.

Grünstein. Zwei norwegische Grünsteine von gabbroartigem Habitus wurden von Kjerulf (1) analysirt. A. vom Bilihorn (unter dem Jotungebirge) in Valders, mit weißem Feldspath und grüner Hornblende, dem Gabbro ferner stehend. B. Sogenannter Syenit (Keilhau) von Hurungtind (unter dem Jotungebirge) auf der Grenze von Bergens Stift, mit einer mineralogisch schwer zu characterisirenden Zusammensetzung.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	X *)	Summe
A.	54,82	19,17	10,13	6,79	1,93	1,13	0,54	1,53	96,0
B.	53,48	19,90	10,53	8,73	3,75	†)	†)	0,77	97,1

*) Glühverlust. †) Nicht bestimmt.

Diabasporphyr. Ein von Hausmann als Euphotid-Porphyr, von Jasche als Variolith bezeichnetes Gestein vom Schmalenberge bei Harzburg am Harz erkannte Streng (2) als Diabasporphyr. Die Analyse ergab für eine in losen Blöcken gefundene Varietät die Zusammensetzung unter A. Das Gestein ist von brauner Farbe, feinkörnig-krystallinisch bis dicht, und hat eine mit dem Messer leicht ritzbare Grundmasse von rothem Strich, in welcher unscharf begrenzte Einsprenglinge eines nicht mehr frischen Feldspaths liegen. Neben und im Feldspath finden sich krystallinische Aggregate eines grünen, nicht bestimmbaren Minerals. Diese Varietät besitzt schwachen Thongeruch, braust nur an einzelnen Stellen mit Säuren, ist aber stark zersetzt. Die zweite Varietät B. ist auf dem Kamme des mittleren Schmalenberges anstehend, von so deutlich krystallinischer Grundmasse, als bestände sie aus feinen Glimmerblättchen. Die Farbe der Grundmasse ist braun, läßt sich, bei größerer Härte als A., noch mit dem Messer (mit hellbraunem Strich) ritzen. Die Einsprenglinge sind hier schärfer begrenzt und bestehen aus ungestreiften, nach dem Karlsbader Zwillingsgesetz verwachsenen Krystallen eines Feldspaths, dessen *orthoklasische* Natur auch

(1) Jahrb. Min. 1862, 144. — (2) Daselbst 986.

durch den hohen Kaligehalt des Gesteins erwiesen wird. Es riecht thonig, braust aber nicht mit Säuren.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe	Spec. Gew.
A.	45,92	14,43	7,71	7,99	0,10	13,35	4,17	2,60	0,60	1,66	98,53	2,99 b. 12°,5
B.	49,01	20,39	5,15	8,86	—	1,78	6,30	7,69	0,61	0,99	100,78	2,81 b. 16°.

Streng hält das Vorkommen von Orthoklas im Diabasporphyr und in Folge dessen den hohen Kaligehalt bei grofser Natronarmuth für ein Merkmal, welches die Diabasgesteine von den Gabbrogesteinen des Harzes unterscheidet. Die weitere Ausführung dieser und anderer auf diese Gesteinsgruppen bezüglichen Verhältnisse werden sich Seinen Untersuchungen über die Diabase anschliefsen.

Diorit.

Zwei Modificationen des Diorites von der Rofstrappe am Harz, A. eine feinkörnige, fast dichte von grünlicher Farbe, B. eine grobkörnige, aus unregelmäfsig begrenzten, schwarzen oder grünlichen Hornblendepartien mit weifsem oder schmutzig-gelbem Feldspath gemengt, wurden von C. W. C. Fuchs (1) analysirt.

	Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A.	3,04	46,26	19,20	10,06	10,20	9,17	5,52	0,21	0,53	0,53	101,68
B.	2,874	51,07	22,12	—	9,28	6,11	2,09	3,25	4,11	1,21	99,24

Für A. berechnet Fuchs 93,3 pC. Hornblende und 6,7 pC. Feldspath, für B. 45,3 pC. Hornblende und 54,7 pC. Feldspath.

Labradorfels.

Kjerulf (2) analysirte einen weifsen, beinahe dichten, nur wenig grün gestreiften Labradorfels von Lärdalsören in Bergens Stift. Es wurde gefunden :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	X*)	Summe
50,76	28,90	wenig	9,58	1,15	1,98	2,69	3,78	98,8.

*) Glühverlust.

Norit.

Derselbe (3) untersuchte auch A. einen grauen bis violetten, Labradorit und grünen Diallag enthaltenden Norit von Tronfjeld im Oesterthal (Norwegen), und B. einen gelblich-grauen, Labradorit, schwarzen Augit (?), wenig

(1) Jahrb. Min. 1862, 812 in der bei „Granite des Harzes" citirten Abhandlung. — (2) Jahrb. Min. 1862, 144. — (3) Daselbst.

tombakbraunen Glimmer und Titaneisen (?) enthaltenden vom Sölvsberg am Randsfjord :

	SiO_3	TiO_2*)	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	X †)	Summe
A.	50,06	5,78	16,44	7,71	14,66	4,88	1,38	Spur	—	100,8
B.	51,47	0,75	15,62	12,17	11,69	4,10	0,55	0,20	1,22	97,7

*) Unrein. **) Glühverlust.

Lherzolith. Damour (1) fand den Lherzolith vom See Lherz, Departement de l'Ariège, aus drei deutlich unterscheidbaren Mineralien, nämlich aus Olivin, Enstatit und Diopsid gemengt. Als accessorische Beimischung tritt mitunter noch Picotit, ein schwarzer chromhaltiger Spinell, in kleinen Körnern auf. Bezüglich der chemischen Beschaffenheit dieser Gesteinselemente vergleiche die betreffenden Artikel in dem Bericht über Mineralogie.

Schillerfels. Um zur Aufhellung des noch so dunkeln Gebietes der sogenannten „Grünsteine" beizutragen, hat A. Streng (2) es unternommen, im Anschluſs an Seine früheren Untersuchungen über Porphyrite und Melaphyre des südlichen Harzrandes auch die Diabase, den Gabbro und die mit diesem verwandten basischen plutonischen Gesteine, welche ersteren sich in Form eines schmalen Zuges von Osterode bis Harzburg im Harzgebirge erstrecken, während sich die letzteren zwischen diesem Zuge und der Granitregion des Brockens ausbreiten, zum Gegenstand einer umfassenden chemisch-geologischen Untersuchung zu machen. Den Ausbildungsgraden dieser Gesteine angemessen beginnt Er seine Studien mit der Bearbeitung des Schillerfelses.

1) Der Schillerfels des Harzes (Baste) besteht aus Anorthit (3), einem augitischen Minerale (Protobastit) (4) oder einem Umwandlungsproducte desselben [Schillerspath (5), Serpentin, Diaklas (6)] und bei den umge-

(1) Jahrb. Min. 1863, 95; hier aus Bull. géol. 1862 (XXIX, 413). — (2) Jahrb. Min. 1862, 513, 933. Auch besonderer Abdruck „Ueber den Gabbro und den s. g. Schillerfels des Harzes" Stuttgart 1863. — (3) Vgl. S. 786. — (4) Vgl. S. 723. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1037. — (6) Vgl. Protobastit S. 723.

wandelten Gesteinsvarietäten noch aus Chrom- oder Magneteisenstein, welcher in diesen, selbst in Handstücken, einen deutlich ausgesprochenen polaren Magnetismus hervorbringt. Die Gemengtheile treten selten gleichzeitig im Gesteine auf; häufiger tritt einer derselben zurück, oder es verschwinden mehrere so weit, daſs das dadurch erzeugte Gestein sich einem einfachen nähert. So erscheint in Einer Varietät der Anorthit in dichter saussuritartiger Modification fast allein; in einer andern bildet er, deutlich krystallinisch, mit Protobastit oder Diaklas eine Gesteinsvarietät, welche Streng als Protobastitfels bezeichnet, während Er das Gemenge von dichtem Anorthit, dichtem Schillerstein oder Serpentin mit chromhaltigem Magneteisenstein „Serpentinfels" nennt. Als anderes Extrem der Ausbildung des Gemenges erscheint ein Aggregat von Protobastitkrystallen, welches wieder in von Chromeisenstein durchdrungenen Schillerstein oder Serpentin übergehen kann. Alle diese Gesteinsmodificationen sind meist granitisch von Gefüge oder auch durch gröſsere ausgeschiedene Protobastit- oder Schillerspathpartien porphyrartig und durch allmälige Uebergänge mit einander verknüpft. Ihr spec. Gew. schwankt zwischen 2,71 und 2,92. Keine der Gesteinsvarietäten lieſs ein Brausen bei Behandlung mit Salzsäure wahrnehmen. Wo der Anorthit mit Protobastit vergesellschaftet erscheint, ist er frisch und krystallinisch, wo er aber mit Schillerstein oder Serpentin vorkommt, dicht und durch Wasseraufnahme umgewandelt. (Vgl. den mineralogischen Bericht S. 737). Schillerfels.

Bezüglich der Umwandlung des Protobastits in Diaklas, Schillerspath und Serpentin folgert Streng aus einer Zusammenstellung der in Procenten ausgedrückten Analysen dieser wasserfrei gedachten Körper, daſs der Diaklas aus dem Protobastit durch eine theilweise Oxydation des Eisenoxyduls und durch Wasseraufnahme gebildet wird und daſs bei der Bildung von Schillerspath, Schiller- Protobastitfels.

Protobastitfels

stein und Serpentin aus Protobastit zwar ebenfalls theilweise eine Oxydation des Eisenoxyduls zu Magneteisen, jedoch gleichzeitig auch ein Austausch von *zwei* Aequivalenten Kieselsäure gegen *drei* Aeq. Wasser (1) statt fand, welche Kieselsäure auch mitunter im freien Zustande im Serpentin abgesetzt worden ist.

Gleichzeitig mit der Umwandlung des Protobastits trat auch die des krystallinischen Anorthits in Dichten ein, welche nach Streng's Entwickelungen im Wesentlichen in einer Ausscheidung von etwas Thonerde-Natron und Aufnahme von Wasser bestand, während möglicherweise auch noch kleine Mengen von Kali und Kalkerde in die Zusammensetzung des umgewandelten Minerals eingingen.

Aus dem Umstande, daſs der Protobastit von sehr frischem Aussehen stets mit ganz frischem Anorthit gemengt vorkommt, daſs selbst die Umwandlungsproducte des Protobastits nie mit Salzsäure brausen, schlieſst Streng, Seiner früheren Annahme entgegen (2), daſs Protobastit nicht als ein Umwandlungsproduct des Augits, sondern als ein *ursprünglicher* und sehr kalkarmer, dem Enstatit verwandter Pyroxen aufzufassen sei.

2) Protobastitfels. Ein mittelkörniger, aus vorherrschendem, weiſsem oder farblosem Anorthit (3) und hell grünlichgelbem Protobastit (4) bestehender, selten dichte grünliche, dunkelbraune bis schwarze Schillerstein- oder Serpentinkörner (deren Kern häufig noch Protobastit ist) und nur vereinzelt chromhaltigen Magneteisenstein einschlieſsender Protobastitfels vom unteren Radauberge am Harz bestand nach Streng's (5) Analyse aus :

(1) Streng zeigt auch, daſs sich bei Verdrängungspseudomorphosen eine Vertretung der Substanzen nach einfachen Volumverhältnissen häufig nachweisen lasse (Jahrb. Min. 1862, 552 Anm.) — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1037. — (3) Vgl. diesen. S. 736. — (4) Vgl. diesen. S. 723. — (5) Jahrb. Min. 1862, 589.

SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO, NaO	HO	PO	S	Summe
49,23	25,15	0,03	1,30	3,29	0,34	12,57	8,92	0,99	0,64	0,005	Spur	102,465

TiO_2 und Fl waren nicht nachzuweisen.

Das spec. Gew. war 2,92 bei 15,5° C. Das Gestein besitzt schwachen Thongeruch, braust nicht mit Salzsäure und ist nicht magnetisch. Aus der Analyse berechnet Streng die mineralogische Zusammensetzung als : 29,66 pC. Protobastit und 72,48 pC. Anorthit.

3) Serpentinfels. Streng (1) zerlegte auch Serpentinfels.

A. einen von oberhalb der Einmündung des Abbeborns in die Radau bei Harzburg am Harz stammenden dichten Serpentinfels; das Gestein war magnetisch, hatte ein spec. Gew. von 2,88 bei 16° C., brauste nicht mit Salzsäure, zeigte Thongeruch und war aus 1) graulichweifsem, dichtem Anorthit (2), 2) dichtem Schillerstein oder Serpentin, 3) kleinen Körnern chromhaltigen Magneteisensteins, 4) gröfseren Ausscheidungen von späthigem Protobastit und 5) aus vereinzelten braunen Glimmerblättchen gemengt. Ein anderer dunkelgrüner dichter Serpentin (B.) vom östlichen Abhange des Radauberges liefs keinen Anorthit mehr wahrnehmen, enthielt feine Einsprenglinge von chromhaltigem Magneteisenstein, hier und da dunkelfarbigen halbpechglänzenden Schillerspath und brauste mit Salzsäure weder in den frischen Partien, noch in der weifsen Verwitterungsrinde. Das spec. Gewicht war 2,71 bei 12° C.

	SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	X†)	Summe
A.	42,02	13,89	4,68		3,19	—	8,01	20,97	0,44	0,36	6,64	—	100,20
B.	35,67	2,98	0,87	6,04	4,95	0,11	0,18	35,03	0,77		12,04	1,37*)	100,04

sowie 0,03 PO_5 und Spuren von CuO und S in B.

Fl, PO_5, S und TiO_2 waren nicht nachzuweisen.

†) Chromeisen. — *) Bei der Kieselerde zurückgeblieben.

Aus A. berechnet Streng, dafs das Gestein aus 41,50 pC. Anorthit, 5,19 pC. Magneteisen, 17,80 pC. Protobastit und 35,68 pC. Serpentin bestehe. B. ist dagegen ein Gemenge von 89,55 pC. Serpentin und 10,46 pC. chromhaltigem Magneteisenstein.

4) Gabbro. Der Gabbro des Harzes wird im Allgemeinen aus 1) Labradorit, 2) Diallag, 3) Hypersthen, 4) Augit, 5) Hornblende, 6) braunem Glimmer und 7) Titaneisen zusammengesetzt. Unter diesen sind die vier ersten Mineralien im Gesteine vorwaltend, und die Gesteinsvarietäten werden Gabbro.

(1) Jahrb. Min. 1862, 540 u. 541. — (2) Vgl. diesen S. 737.

Gabbro. aus ihnen durch Combinationen aus einer verschiedenen Anzahl und verschiedenen Mischungsverhältnissen dieser Elemente gebildet. Die Structur dieser Gesteine ist granitisch (eigentliche Porphyrstructur ist noch nicht an ihnen beobachtet worden) und das Korn grofs bis fein; das letztere selten. Im Allgemeinen zeigt es keinen Magnetismus, dieser ist nur an Einem Handstücke beobachtet worden (vgl. unter A.). Trotzdem die Gabbrogesteine durchaus sehr kalkreich sind, zeigen sie selbst im verwitterten Zustande nicht die Eigenschaft des Brausens mit Säuren. Es wurden analysirt :

(Bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Gemengtheile vgl. den mineralogischen Bericht.)

A. Gabbro von der Südgrenze des Gesteins an der Strafse nach dem Torfhause, mittelkörnig, sehr frisch aussehend, ohne Thongeruch, stark magnetisch; bestehend aus vorherrschend frischem Labradorit, dunkelgrünem bis graugrünem mattem Diallag, kleinen Körnchen von Titaneisen und ziemlich häufigen Ausscheidungen von Magnetkies. (Normaler Gabbro). Quarzkörnchen erscheinen höchst selten darin. Spec. Gew. = 2,82 bei 11°. — B. Gabbro vom Ettersberge, kleinkörnig, sehr frisch, ohne Thongeruch; mit weifsem, auf den Spaltungsflächen glänzendem Labradorit, hellbräunlich- bis grünlich-gelbem Hypersthen in kleinen Kryställchen, hellbraunem, frischem, in grofsen Krystallen ausgeschiedenem Augit, welcher einen grünlichen Kern und bräunlich-violette Hülle besitzt und der Verwitterung sehr trotzt, ferner mit kleinen braunen Glimmerblättchen, seltenen Körnchen von Titaneisen und noch selteneren von Magnetkies; dem Hypersthenfels nahe stehend. Spec. Gew. = 2,99 bei 22°. — C. Gabbro vom linken Abhange des mittleren Eckerthales, mittelkörnig, frisch, schwach nach Thon riechend; enthält : glänzenden Labradorit, wenig olivengrünen bis hell grünlich-grauen Diallag, braune Augitkrystalle, kleine Glimmerblättchen, in grofser Menge kleine Titaneisenkörnchen und auf Kluftflächen oft graugrüne, strahlige Hornblende. Spec. Gew. = 3,00 bei 15°,5. — D. Gabbro vom oberen Radauberge, mittel- bis grobkörnig, nicht frisch aussehend; enthält : glänzenden und gestreiften Labradorit, metallisch schimmernde, graulich-braune bis speifsgelbe Krystalle von verwittertem, Hypersthen ähnlichem Diallag, selten braune Glimmerblättchen, sehr selten etwas Titaneisen. Das ganze Gestein ist von Eisenoxydhydrat braun gefärbt. Spec. Gew. = 2,98 bei 22°,5. — E. Gabbro von der Mündung des Abbeborns in die Radau, mittelkörnig, schwach thonig riechend, ziemlich frisch; besteht aus : kleinen weifsen Kryställchen von Labradorit, fast gar keinem Diallag, vorherrschendem hellbraunem

Gabbro.

Hypersthen oder Augit mit lebhaftem Perlmutterglanze auf den Spaltungsflächen, seltenen kleinen Glimmerblättchen und seltenen Körnchen von Titaneisen. Spec. Gew. = 3,00 bei 10°. — F. Gabbro aus den Steinbrüchen des Radauthales, mittel- bis kleinkörnig, ohne Thongeruch; enthält frischen Labradorit, bräunlich-grünen, harten und perlmutterglänzenden Hypersthen (wahrscheinlich mit Augit), seltener Diallag, viele sehr kleine zerstreute Glimmerblättchen und viele sehr kleine Titaneisenkörnchen. Spec. Gew. = 3,02 bei 10°. — G. Verwitterter Gabbro aus den Steinbrüchen des Radauthales, besitzt schwachen Thongeruch, braust nicht mit Säuren. Der Labradorit ist gelblich oder bräunlich und schwach durchscheinend geworden. Härte unverändert. Hypersthen und Diallag sind hier nicht mehr von einander zu unterscheiden, grünlich-grau oder braun gefärbt. Spec. Gew. = 2,91 bei 12°,5. — H. Grobkörniger Gabbro von der Baste, thonig riechend, nicht völlig frisch, enthält : vorherrschend dichten weifsen Labradorit (vgl. die Analyse S. 736), häufig mit Hornblende verwachsenen, dunkelolivengrünen oder bräunlichen Diallag und hellbraunen, durchscheinenden und matten, von dunkelbrauner oder grüner lebhaft glänzender Hornblende umgeben. (Vgl. die Analyse S. 725.) Spec. Gew. = 2,88 bei 10°. — I. Gabbro vom Molkenhause, kleinkörnig, sehr schwach thonig riechend, anscheinend frisch; enthält : dichten, schwach glänzenden Labradorit, perlmutterartig-seideglänzenden, weichen, hellgraugrünen Diallag, braunen, glasglänzenden Augit in geringer Menge, Gruppen von Glimmer und selten Titaneisen. Spec. Gew. = 2,35 bei 15°,5. — K. Gabbro aus dem Eckerthale in der Nähe der unteren Gabbro-Grenze, mittelkörnig, hellfarbig, thonig riechend, etwas zersetzt aussehend; enthält : meist glanzlosen, dichten Labradorit von geringerer Härte in überwiegender Menge; hellbraune, stark glas- bis perlmutterglänzende Hornblende oder Augit mit krystallinischen, nicht bestimmbaren Körnern eines fremden Minerals, von Hornblende umgebenen hell graulich-grünen Diallag (selten) und selten auch kleine Kryställchen von Hypersthen. Spec. Gew. = 2,90 bei 15°. — L. Gabbroartiges Gestein vom Meinekenberg (linker Abhang des Ilsethales), von Jasche als Hornfels bestimmt, feinkörnig, sehr frisch; man erkennt darin einen gestreiften Feldspath, Diallag oder Glimmer und Titaneisen. Spec. Gew. = 2,95 bei 4°. — M. Ganz feinkörniger Gabbro (oder Diabas?); Einschlufs im mittelkörnigen Gabbro der Steinbrüche im Radauthal, sehr feinkörnig, mit noch erkennbarem Feldspath, einem hellgrünen Minerale, viel braunem Glimmer und Magnetkies. Braust nicht mit Säuren, riecht schwach thonig. Spec. Gew. = 2,90 bei 15°.

H. ist von Schilling, I. von Brauns, K. von Hahn, L. von Fuchs, die übrigen sind von Streng analysirt worden.

	S	PO_5	TiO_2	SiO_3	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A.	—	—	—	53,65	20,77	—	0,98	7,61	9,16	1,57	1,61	3,38	1,33	100,01
B.	—	—	—	50,09	17,84	—	2,03	7,54	13,12	8,28	0,83	1.39	0,78	101,90
C.	0,01	0,58	1,12	48,19	16,67	0,08	2,74	10,05	10,21	7,62	0,34	3,32	1,05	101,96
D.	—	—	—	50,70	15,64	—	2,61	5,04	11,70	11,52	0,78	1,87	1,20	101,60
E.	—	—	—	50,92	13,37	—	9,05	7,47	8,50	9,10	0.90	0,86	1,22	101.39
F.	0,07	0,44*)	1,75	49,63	16,18	0,38	1,92	12,03	9,33	5,38	0,81	1,89	0,55	100,66
G.	—	—	—	53,10	15,90	—	9,00	5,21	7,87	4,68	0,82	3,72	1,28	101,58
H.	—	—	—	49,04	21,02	0,29	2,17	4,72	11,64	7,22	1,92	1,83	0,87	100,70
I.	—	—	—	51,73	17,96	—	—	11,47†)	11,31	5,78	0,29	1,26	0,66	100.45
K.	—	—	—	44,79	21,43	—	0,58	5,38	10,04	8,38	1,96	1,31	5,80	99,67
L.	—	—	—	53.60	15,73	—	5,99	8,56	8,92	5,49	0,61	2.08	0,29	101,27
M.	—	—	—	49,17	18,78	—	5,58	8,44	8,85	5,98	0,55	2,47	2,13	101,45

mit Spur von MnO, CuO in C., Spur von MnO in D., 0,30 MnO und Spur von CuO in F. — Fl 0,08 in C. und Spur in F.

*) Im Original steht 6,44 wahrscheinlich als Druckfehler, 0,44 stimmt mit der Summe. †) Eisenoxyd und Oxydul nicht nebeneinander bestimmt.

Gabbro. Aus B. berechnet Streng eine mineralogische Zusammensetzung von 55,72 pC. Labradorit, 25,14 pC. Augit, 16,91 pC. Hypersthen und 2,70 pC. Titaneisen; aus E. eine solche von 42,64 pC. Labradorit, 7,45 pC. Augit, 48,16 pC. Hypersthen und 1,81 pC. Titaneisen.

Als accessorische Gemengtheile enthält der Gabbro des Harzes sehr selten Quarz, häufiger Magnetkies; außerdem findet sich darin Schwefelkies, Arsenikkies, Manganaugit, Wollastonit, strahlsteinartige Hornblende, Metaxit?, Molybdänglanz, Kupferkies, Kupfernickel, Granat (Almandin), Epichlorit und Epidot. Auch an Einschlüssen fremder Gebirgsarten ist der Gabbro nicht arm. In dieser Form findet sich z. B. Diabas, glimmerhaltiger Hornfels (auch der Glimmer für sich in großen Parthien), Grauwacke und Serpentin. Auch wurde im unteren großen Gabbrobruche des Radauthales ein Schwefelkies führender, weiß und grau gestreifter, krystallinischer, sich wie Sandstein anfühlen lassender Einschluß von der Härte 5 bis 6 gefunden, dessen Substanz nach möglichster Entfernung von beigemengtem Schwefelkies bei Streng's Analyse ergab:

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO, CuO	CaO	MgO	KO	NaO	FeS_2	HO	Graphit	Summe
51,62	12,17	3,58	0,20	26,48	2,34	0,35	0,82	2,72	0,38	0,66	101,22

Bezüglich der Beschaffenheiten im Gabbro aufsetzender Gänge, sowie bezüglich seiner Absonderungsverhältnisse, Felsenbildung und allgemeinen Verwitterungserscheinungen und auch der Umwandlungsprocesse, welche die Bestandtheile des Gesteins ergriffen haben, mufs auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

Kjerulf (1) hat A. einen violetten, grüne Hornblende und Augit und wenig tomback-braunen Glimmer enthaltenden Gabbro von Lofthus in Snårum; B. einen, grauen Labradorit, dunkle Hornblende und Augit, tombackbraunen Glimmer, wenig Magnetkies und Magnet- (2) oder Titaneisen enthaltenden Gabbro von der Grube Neu-Segen-Gottes am Vindorn bei Kongsberg zerlegt.

	SiO_3	TiO_2*)	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	X**)	Summe
A.	58,76	8,70	13,85	11,59	6,92	7,22	1,70	0,30	0,71	99,2
B.	54,58	1,05	10,41	15,88	8,78	6,25	†)	0,42	1,36	98,6

*) Unrein. **) Glühverlust. †) Verloren gegangen.

Gneus.

C. W. C. Fuchs (3) fand A. Gneus aus dem Eckerthale im Harz, undeutlich geschiefert, gestreift und feinkörnig, — B. ebendaher, deutlich geschiefert, ebenfalls feinkörnig. — C. einen solchen von dem sogenannten Passeckegraben im oberen Eckerthale, feinkörnig und wellenförmig geschiefert, folgendermafsen zusammengesetzt :

	Sp. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A.	—	65,22	16,85	8,03	3,27	2,06	2,74	1,00	2,25	100,92
B.	2,750	67,01	10,88	8,37	5,85	1,65	3,21	1,58	2,86	100,86
C.	— (4)	71,55	11,20	9,49	0,77	1,98	0,65	4,00	1,48	101,07

Chloritschiefer.

Ein in dem Granit der nordwestlichen Seite des Meineckenberges im Harzgebirge eingeschlossener, gang- oder lagerartige Massen bildender, lauchgrüner, fettig

(1) Jahrb. Min. 1862, 144. — (2) Es wurden mit dem Magnete 0,4 pC. Magneteisenstein ausgezogen. — (3) Jahrb. Min. 1862, 810 in der bei „Granite des Harzes" citirten Abhandlung. — (4) Durch einen Druckfehler steht im Original hier dieselbe Zahl, welche den Sauerstoffquotienten ausdrückt.

anzufühlender Chlorit von grünlichweißsem Strich und dickschieferiger Structur enthielt nach C. W. C. Fuchs (1):

Spec. Gew.	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Alkalien	HO	Summe
2,931 bei 17° R.	33,72	19,81	24,83	0,60	12,01	Spur	9,27	100,24

Verrucano. R. Th. Simmler (2) hat die petrographischen Uebergänge der thonschiefer-, sandstein- und gneusartigen Gesteine der, ihrem relativen Alter nach noch zweifelhaften sogenannten Sernfschiefer oder Verrucano im Kanton Glarus auch chemisch zu verfolgen gesucht. Die von Ihm analysirten Gesteine waren von Escher von der Linth in den Freibergen gesammelt werden.

A. dunkelviolettrother Schiefer von der Murg, thonschieferartig, grüngefleckt, glatt und glänzend oder matt und rauh anzufühlen durch beigemengte Quarzkörner, welche durch Vorwalten einen Sandsteinschiefer erzeugen; durch Quarz-, Hornstein- und Porphyrgeschiebe wird das Gestein conglomeratartig, wie Rothliegendes. Härte = 2,5, spec. Gew. = 2,859. Diese Schiefer erscheinen auch als rothe Etage zwischen den Kalksteinen des Glärnisch- und Urnerbodens und enthalten hier Kupferoxyd (in einer Probe 0,0436 pC.), Spuren von Blei und Wismuth. — B. Roth- und grüner Schiefer, fest und glänzend, wie gefrittet; von unterhalb der Mauer des von Niederenalp (mittlere Stafel) nach Neuenhütten (obere Stafel) führenden Weges, mit grünen Flecken von einer pinitoidischen Substanz. Härte = 2,5, spec. Gew. = 2,819. Das Gestein ist den Sericitschiefern des Taunus ähnlich. — C. Bunter Schiefer mit Quarz- und Feldspathtrümmern, auf dem Querbruch mit Feldspathflecken von tuberculösem Ansehen und dem Gneus sich nähernd. Härte = 4, spec. Gew. = 2,716. — D. Conglomeratartiger Quarzitschiefer, reich an Stücken und Trümmern von Quarz, ziemlich glatt

(1) Jahrb. Min. 1862, 818. — (2) Mittheilungen der naturf. Gesellsch. in Bern 1862, 153. Die Abhandlung enthält auch bemerkenswerthe Mittheilungen über Bunsen's Methoden der Silicatanalysen.

Verrucano.

und glänzend, fast quarzhart, bunt (grün und roth). — E. Talkquarzschiefer (Escher), Alpinit (Simmler), grünlich-weifs, gneusartig-krystallinisch, schieferig, mit Quarz, zwillingsstreifigem, beim Verwittern weifs werdendem Feldspath (Oligoklas?) und einer grünen, der Beschreibung nach pinitoïdischen Substanz. — F. Talkquarzit (Escher) von weifsen, rothen und grünen Farben. — G. Eine ziemlich homogene, als „unentwickeltes Porphyrgestein" bezeichnete Gebirgsart von feinkörniger Structur, grünlich-grauer Farbe und rauh anzufühlen; enthält Spuren von Phosphorsäure. — H. Schwarzer Tafelschiefer von Matt mit eocänen Fischabdrücken, die vorigen überlagernd und defswegen mit ihnen im Zusammenhange analysirt.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.
Spec. Gew.	2,859	2,819	2,716	2,677	2,656	2,677	2,576	2,725
SiO_3	51,92	62,40	65,80	72,29	75,85	74,68	76,41	45,61
Al_2O_3	20,86	17,58	16,12	12,33	12,46	8,34	7,63	28,87 (Al₂O₃ + Fe₂O₃)
Fe_2O_3	10,76	9,83	4,67	2,35	—	1,69	—	
FeO	—	—	—	—	2,08	—	1,12	—
CaO	3,27	0,56	2,04	2,08	1,29	4,10	4,18	6,24
MgO	3,65	0,25	1,30	2,22	0,63	1,90	2,18	4,88
NaO	0,68	1,00	3,18	3,81	2,58	1,74	1,42	4,98 (NaO + KO)
KO	1,02	4,14	3,53	0,77	4,16	0,68	0,77	
CO_2	2,64	—	0,82	3,57	—	5,64	6,25	11,90
HO	5,58	3,70	2,43	1,06	1,75	1,18	0,64	4,00
Summe	100,83	99,41	99,89	99,98	100,80	99,95	100,50	100,88

Simmler schliefst aus diesen Analysen, dafs der sogenannte Alpinit ein normaltrachytisches Gestein (im Sinne Bunsen's) und für dieses ein pyrogener Ursprung anzunehmen sei; dafs ferner der Thonschiefer A. den niedrigsten Kieselsäuregehalt besäfse und B. und C. als Verschmelzungsproducte von A. und E., die dem Bunsen'schen Gesetze (1) gehorchen, erscheinen. Der rothe, geschichtete Verrucano gehöre der Trias an, der Alpinit D. sei eruptiv, die innige Verflechtung beider Bildungen erkläre sich ebenfalls durch Annahme von Verschmelzung.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 847.

Hornfels. Mit Seinen Untersuchungen über die Granite des Harzes (vgl. diese) im Zusammenhange hat C. W. C. Fuchs (1) unter den Nebengesteinen jener Gebirgsart auch den Hornfels des Harzes chemisch untersucht. Der Hornfels erscheint als ein auf nassem Wege unter dem Einflufs des Granits metamorphosirter Thonschiefer oder als umgewandelte Grauwacke. Wo das Gestein sehr dicht wird, nimmt es einen dem Kieselschiefer ähnlichen Habitus an. — A. Dichter, grünlich-grauer Hornfels von unvollkommen muscheligem Bruch, kantendurchscheinend, mit einzelnen sechsseitigen braunen Glimmerblättchen; kommt zwischen dem Granit des Meineckenberges im Ilsethale vor. — B. Schwärzlicher, feinkörniger Hornfels ebendaher, von Jasche als „schwarzer Granit des Meineckenberges" bezeichnet. — C. Feinkörniger, fast dichter Hornfels des Ockerthales von blaugrauer Farbe und mit glänzenden Punkten. — D. Kieselschieferartiger Hornfels (2) vom Sonnenberge, dunkel-blauschwarz, deutlich muschelig brechend. — E. Hornfels aus dem Ockerthal, etwa 1000 Schritt von der oberen Granitgrenze, rauchgrau, von helleren Streifen durchzogen; Bruch etwas splitterig, thonig riechend. — F. Kieselschieferartiger Hornfels vom Meineckenberge im Ilsethale; grünlich-schwarz, muschelig brechend; an den Kanten grünlich durchscheinend. — G. Hornfels aus dem Ockerthale, analysirt von Graba. — H. Hornfels vom Rehberge, der bekannte, von Granitgängen durchsetzte, von Fuchs als typisch angenommene. — I. Hornfels von der Achtermannshöhe, weniger feinkörnig als der vorige und von mehr gelblicher Farbe. — K. Gefleckter Hornfels, mit Kieselschiefer auf der Höhe des Sonnenberges vorkommend.

(1) Jahrb. Min. 1862, 803 ff. — (2) Vgl. auch die Analyse einer Modification dieses Gesteins von Schnedermann in „Hausmann, über die Bildung des Harzgebirgs" S. 105; ebenso Analysen Desselben von einem typischen Kieselschiefer von Osterode, ebendas. S. 77, und von s. g. Adinolschiefer von Lerbach, ebendas. S. 79.

	Sp. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A.	2,950	58,51	15,72	5,98	8,54	8,90	5,51	1,64	0,61	0,29	100,65
B.	—	58,98	12,88	9,45	—	7,57	4,37	5,52	0,84	1,83	100,94
C.	0,482	56,78	21,57	7,18	—	4,07	8,88	3,42	2,39	1,85	101,14
D.	2,730	60,64	20,73	7,34	—	1,18	3,69	2,07	3,55	1,78	100,93
E.	0,488	61,14	19,00	7,79	—	0,97	4,04	2,36	2,19	3,73 *)	101,22
F.	2,740	68,30	17,62	5,86	—	0,95	0,96	3,06	2,03	1,14	99,92
G.	—	63,63	17,94	7,54	—	7,25	1,93	2,11	2,48	0,02	102,90
H.	2,700	70,11	13,72	7,59	—	2,00	1,53	2,85	2,28	1,13	101,21
I.	2,702	72,95	7,64	8,13	—	3,65	1,80	1,19	2,42	1,30	99,08
K.	—	73,08	12,46	4,80	—	2,14	4,02	1,27	2,40	0,47	100,64

*) und organische Substanz.

In einem weifsen, zerreiblichen oder in Stücken vorkommenden, dem plastischen Thone auf dem Gute Sawadowka bei Petrowka (Aniansсher Kreis, Gouv. Cherson) in Rufsland eingelagerten mergeligen Kalksteine fand Ad. Goebel (1): in Salzsäure unlöslichen Thon und Quarz 7,852, kohlens. Kalk 86,502, kohlens. Magnesia 1,619, Eisenoxyd und Thonerde 0,491, Wasser und Spuren organischer Substanz 3,563. Kalkstein.

R. Calvert Clapham (2) fand A. einen rothen Kalkstein von Hunstanton, welcher in Gestalt einer 3$^1/_2$ Fufs mächtigen Bank den Grünsand überlagert und die Petrefacten dieses wie des Gault führt, und B. einen weifsen Kalkstein, welcher bis 25 Fufs mächtig den vorigen überlagert, folgendermafsen zusammengesetzt :

	CaO, CO_2	CaO, SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	SiO_3	MnO	Summe
A.	80,04	0,10	9,60	1,42	—	9,28	Spur	100,44
B.	95,80	Spur	1,08	0,52	0,48	2,28	0,11	100,27

W. Eichler (3) analysirte mehrere Kreidesorten aus verschiedenen Gegenden Rufslands. Kreide.

Haughton (4) analysirte folgende aus dem Kohlenkalke Irlands stammende Varietäten von Dolomit. A. gelblich-weifsen zuckerkörnigen von der obersten Schicht des Dolomit.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. V, 506; Chem. Centr. 1863, 369. — (2) Chem. News VI, 313. — (3) Bull. de la soc. imp. des naturalistes de Moscou 1862, 438. — (4) Phil. Mag. [4] XXIII, 51; Jahrb. Min. 1863, 369.

Dolomit. Kohlenkalks vom Belmore Gebirge, Co. Fermanagh, zwei Proben, vier Meilen von einander entfernt aufgenommen; — B. hell-rosenrothen zuckerkörnigen und zerreiblichen Dolomit, ebenfalls aus den obersten Lagen des Kohlenkalkes von Raheendoran, Clogrennan Hill, Co. Carlow. — C. Dolomit von bläulich-grauer Farbe, dicht, mit zahlreichen gelben Thongallen und mit Bitterspath bekleideten Höhlungen aus, den Brown's Hill Steinbrüchen bei Carlow. — D. Dunkelgrauen, dichten Dolomit von Booterstown, Co. Dublin; letztere beiden aus den unteren Lagen des Kohlenkalkes und der Nachbarschaft von Granit.

	A.		B.	C.	D.
	a.	b.			
CaO, CO_2	61,20	62,48	54,15	49,84	47,21
MgO, CO_2	37,80	36,30	43,01	39,36	25,64
SiO_2	0,20	0,28	—	—	—
FeO, CO_2	0,60	0,60	—	0,99	11,89
Thon	—	—	2,84	8,60	15,66
	99,80	99,66	100,00	98,79	100,40

A. M. du Graty (1) berichtet über graue und weiße zuckerkörnige, den primitiven Schiefern angehörende Dolomite von Itapucuguazu in Paraguay, von denen eine weiße, rosenroth geaderte Varietät nach Francqui's Analyse enthielt :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3	CaO, SO_3	HO	Summe
59,20	39,70	0,30	0,20	0,20	99,60.

Thon. Terreil (2) analysirte mehrere Thonsorten aus den Gebirgen des Cabo de Gata (Prov. Almeria, Spanien) sowie einige Proben des Thones, welchen die Mauren für die Herstellung ihrer architektonischen Ornamente benutzt haben (aus derselben Provinz stammend).

A. Kaolin von Almanzor, B. von Moabdil, C. gemeiner Thon der Alhambra, D. derselbe geschlämmt, E. gewöhnlicher rother Thon, F. sehr feiner rother Thon.

(1) Aus du Graty's „La République de Paraguay" 298 in Ann. min. [2] 1862, 511. — (2) Compt. rend. LV, 60.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.
Kieselsäure	37,99	47,17	61,40	41,63	26,84	15,17
Thonerde	31,07	30,13	24,21	31,81	35,42	48,26
Eisenoxyd	Spur	Spur	Spur	Spur	9,81	7,67
Vanadium	—	—	—	—	Spur	Spur
Kalisilicat	0,98	Spur	0,65	0,18	Spur	Spur
Chlorkalium	1,60	1,32	1,26	—	1,62	0,82
Chlornatrium	Spur	Spur	Spur	—	Spur	Spur
Kalk und Magnesia	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Schwefels. Kalk	—	—	—	—	0,54	Spur
Wasser	28,30	22,31	12,19	26,32	26,65	27,21
Stickstoffhalt. org. Subst.	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Summe	99,94	100,93	99,71	99,94	100,88	99,13

Für A. berechnet Terreil die Formel $2 Al_2O_3$, $3 SiO_3 + 10 HO$, für B. Al_2O_3, $2 SiO_3 + 4 HO$, für C. Al_2O_3, $3 SiO_3 + 3 HO$.

Sandsteine. Bibra (1) hat zahlreiche Analysen von Sandsteinvarietäten aus der Kreideformation (Grünsand), dem Lias, dem oberen und unteren Keuper, aus dem bunten Sandstein, dem grauen und rothen Todtliegenden der Steinkohlenformation und der Grauwacke verschiedener Gegenden Deutschlands ausgeführt. Bezüglich der übersichtlich in Tabellenform gegebenen Resultate dieser Untersuchungen, sowie der Ansichten über das sogenannte Verwittern der Sandsteine vgl. die Abhandlung.

Kieselguhr. Kieselguhr von Hermannsburg im Königreich Hannover ergab bei der Analyse von H. Ziegler (2):

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO, CO_2	MgO, CO_2	KO	HO	X*)	Summe
84,15	1,40	0,70	Spur	1,75	1,10	0,25	10,40	0,25	100.

*) Verlust.

Diluvialschichten. Phipson (3) analysirte einen bei Brüssel aus einiger Tiefe aufgenommenen Diluvialboden (sogenannten *Limon de la Hesbaye*), der den Raum zwischen der Seine und dem Rhein und in Belgien die ganze Provinz Hesbaye einnimmt, und fand :

(1) J. pr. Chem. LXXXVI, 385. — (2) Arch. Pharm. [2] CX, 98. — (3) Chem. News VI, 229.

Hygroscopisches Wasser	Spur
Organ. Subst. und gebundenes Wasser	3,00
Ammoniak	0,10
Kali und Natron	0,23
Magnesia	0,07
Kalk	0,40
Thonerde und etwas Mangan	1,20
Eisenoxyd	2,56
Phosphorsäure	0,20
Schwefelsäure, Chlor und Kohlensäure	Spur
Quarzsand	92,24
Summe	100,00.

Tuffabsatz. Nach Mittheilungen von Zepharovich (1) analysirte Czyrnianski die Substanz eines noch Holzstructur zeigenden, in einer Wasserlutte des Schachtes Sutoris in Bochnia gebildeten tuffartigen Absatzes mit folgenden Resultaten :

CaO, CO_2	CaO, SO_3	MgO, CO_2	BaO, CO_2	MnO, CO_2	$2CaO, PO_5$	$2Al_2O_3, PO_5$
87,33	1,38	0,80	0,13	0,31	0,16	0,98

NaCl	KCl	LiCl	$2Fe_2O_3, 3HO$	SiO_3	Org. Subst.	HO	Summe
0,71	0,03	Spur	1,38	3,68	1,53	0,96	99,38

Koprolithen. Auf Haidinger's Veranlassung prüfte K. v. Hauer (2) Koprolithen aus dem Rothliegenden von Hohenelbe in Böhmen auf den Gehalt an Phosphorsäure und fand darin nicht ganz 1 pC. von dieser.

Emanationen. Ch. Sainte-Claire Deville (3) hat die früher begonnenen Untersuchungen (4) über die Natur der Fumarolen in den phlegräischen Feldern, insonderheit derer der Solfatara di Puzzuoli und des Lago d'Agnano fort-

(1) Jahrb. Min. 1862, 65. — (2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt [4] XII, 435. — (3) Compt. rend. LIV, 528. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1857, 713.

gesetzt. Um den See von Agnano gruppiren sich Emanationen, welche wesentlich aus reiner Kohlensäure und aus solcher mit Spuren von Schwefelwasserstoff gemischt bestehen. An der Solfatara dagegen treten solche auf, deren Kohlensäure reicher an Schwefelwasserstoff ist und welche, ähnlich wie auf Vulcano, Sublimate von Schwefelarsenik, Salmiak und Chlorkupfer liefern. Die Schwankungen bezüglich der Zusammensetzung der, derselben Oeffnung entströmenden Gase brachte Deville mit den innerhalb weniger Secunden um etwa 20° schwankenden Temperaturen in Zusammenhang. Dagegen scheinen die mit nur wenig Schwefelwasserstoff beladenen Kohlensäurefumarolen derartigen Schwankungen nicht unterworfen zu sein. Aus dem Lago d'Agnano ausströmendes Gas enthielt (Juli 1856) 98 pC., dasselbe im Mai 1857 (Guiscardi) 97,6, am 8. Januar 1862 99,2 (Fouqué und Deville) und am 10. Januar 1862 99,8 pC. Kohlensäure (1). An der Solfatara di Puzzuoli strömen die Fumarolengase aus zahlreichen Oeffnungen und mit wechselnder Geschwindigkeit aus. A. Gas, welches der „grofse Solfatara“ genannten Höhle entnommen. Temp. (t) = 87°. B. Dasselbe von einer entfernteren Oeffnung; t = 73°. C. Unter Druck der sogenannten kleinen Solfatara entweichendes Gas, t = 93°. Da bei Luftzutritt der Schwefelwasserstoff der Gase rasch zerstört wird, so suchten Deville und Mauget diese da, wo sie mit Pressung entweichen, mittelst gebogener Röhren unter Wasser aufzufangen. Dieses gelang bei den analysirten Gasen D. (2) von der kleinen Solfatara vollkommen. Emanationen.

(1) Es wurde mit 115 CC. Gas operirt; nach der Absorption durch Kalihydrat blieben 2,4 CC. Gas rückständig, in welchem das Verhältnifs von O : N = 20,8 : 79,2, also nahezu wie in der atmosphärischen Luft war. — (2) Das mit Kalihydrat behandelte Gas hinterliefs einen verhältnifsmäfsig sehr geringen Rückstand, welcher für das am 10. Febr. gesammelte Gas in 100 Volumth. aus 14,28 O und 85,72 N, für das am 13. Febr. gesammelte aus 16,48 O und 83,52 N bestand.

Emanationen.

	A. 1.	A. 2.	B.	C. 1.	C. 2.
HS	—	—	—	21,67	10,42
CO_2	8,02	—	7,28	71,67	79,17
O	18,71	20,35	92,72	6,66	10,41
N	73,27	79,65			
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

D.

	10. Febr. 1862 1.	2.	3.	4.	5.	13. Febr. 1862. 6.	7.	8.	9.
Temp.	93,5°	93,4°	94,0°	94,5°	93,4-94,0°	96,5	96,5	96,5	96,5
HS	9,23	10,80	11,84	9,23	14,25	16,48	13,51	20,59	9,90
CO_2	90,77	89,20	88,16	90,77	85,75	83,52	86,49	79,41	90,10
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ch. Sainte-Claire Deville, F. Le Blanc und F. Fouqué (1) haben auch das brennbare Gas (2), welches aus Spalten der Lava von Torre del Greco vom Jahre 1794 während der Eruption des Vesuvs am 8. December 1861 mit anderen Gasen gemischt entwich, analysirt und fanden A. in dem am 23. December an der Meeresküste, B. in dem an demselben Tage 10 bis 15 Meter von der Meeresküste entfernt und C. in dem am 1. Jan. 200 Meter von der Küste aufgefangene Gase neben einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_2H_4 freien Wasserstoff. Es wurde das Verhältnifs von C_2H_4 : H gefunden :

in A. = 1 : 3,07
B. = 1 : 2,60
C. = 1 : 2,27.

Ch. und H. Sainte-Claire Deville (3) fanden in dem an und in der Grotta di Zolfo (welche am äufsersten Ende des Vorgebirges von Misene, am Eingange vom Meere bespült, liegt) an drei Punkten entströmenden Gase, A. in dem im Meere aufsteigenden, B. und C. an zwei

(1) Compt. rend. LV, 75; Rép. chim. pure IV, 340; J. pr. Chem. LXXXVIII, 507. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1116. — (3) Compt. rend. LV, 583.

verschiedenen Punkten in der Grotte sich entwickelnden (die Temp. der Gase schwankte an verschiedenen Punkten zwischen 14°,3 und 15°,2) :

	HS	CO_2	O	N	Summe
A.	12,50	79,16	0,93	7,41	100
B.	8,77	84,43	0,52	6,28	100
C.	20,40	72,96	6,64 (O + N)		100.

Dieselben (1) haben auch die in der Umgebung des Vesuvs in verschiedenen Mineralwassern aufsteigenden Gase untersucht. A. aus den Mineralwassern von Castellamare a. von Solforo ferrata, das Gas schwärzt Bleipapier Temp. 1856 = 16°,5, 1862 = 15°,3, b. aus einer Schwefelquelle dicht neben a., Temp. Jan. 1862 = 15°,5, c. aus dem kleinen viereckigen Bassin einer Schwefelquelle, Temp. Jan. 1862 = 14°,8, d. aus der Quelle Ferrata del Pozzillo, ohne Reaction auf Bleipapier; das Wasser setzt Eisenocher ab, Temp. im Aug. 1856 = 15°,5, im Jan. 1862 = 14°,4. — B. aus den kalten Quellen von Santa Lucia am Fuſse des denselben Namen führenden Quai's von Neapel. e. Aus der Schwefelquelle, f. Gas aus einer Quelle des Casino de Chiatamone, Temp. 14°,5.

A.

	a.	b. 1.	b. 2.	c. 1.	c. 2.	d. 1.	d. 2.	d. 3.
HS	6,7	5,99	60,47 (HS + CO_2)	2,44	57,28 (HS + CO_2)	—	—	—
CO_2	28,4	54,19		54,63		90,26	89,80	72,04
O	64,9 (O + N)	—	—	—	—	—	10,21 (O + N)	0,47
N		39,82	39,53	42,93	42,72	9,74		27,49.
	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,01	100,00

B.

	e. 1.	e. 2.	f. 1.	f. 2.
HS	5,23	6,25	3,29	3,85
CO_2	59,68	59,85	79,34	79,33
O	0,52	33,90 (O + N)	0,94	1,44
N	34,57		16,43	15,38
	100,00	100,00	100,00	100,00.

(1) Compt. rend. LV, 587.

A. a. und d. 1 und 2 wurden 1856, die übrigen 1862 gesammelt und analysirt.

Meerwasser. Salzgehalt.

Forchhammer (1) hat über 200 vollständige Analysen des Meerwassers von den verschiedensten Regionen der Oceane, vorzüglich des atlantischen und der nordeuropäischen Meere ausgeführt.

Vincent (2) hat von vielen Punkten des atlantischen und stillen Oceans den Salzgehalt und das spec. Gew. des Meerwassers bestimmt; bezüglich der in Tabellen zusammengestellten Resultate vgl. die Abhandlung.

Quell-, Brunnen- und Flufswasser. Deutsche.

Das nach Lersch's Bestimmungen 74°,6 C. heifse Wasser der Mineralquelle von Burtscheid ergab bei einem spec. Gew. von 1,00347 (bei 17° C.) nach R. Wildenstein's (3) Analyse in 10000 Theilen :

a) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile :

Schwefels. Kali	1,68475
„ Natron	3,08191
Chlornatrium	28,37203
Jodnatrium	0,00225
Bromnatrium	0,01690
Schwefelnatrium	0,00071
Zweifach-kohlens. Natron	8,45806
„ Lithion	0,15388
„ Magnesia	0,41685
„ Kalk	2,67522
„ Strontian	0,00726
„ Eisenoxydul	0,00487
„ Manganoxydul	0,00408
„ Kupferoxyd	0,00176
Phosphors. Thonerde	0,00180
„ Kalk	0,00331
Arsens. Kalk	0,00034
Kieselsäure	0,73802
Organische Materie	0,02650
Summe	45,65050

(1) Forhandlinger ved de Skandinaviske Naturforskeres. VII. Möde, Koppenhagen 1861, 26; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XXXIV, 272; Lond. R. Soc. Proc. XII, 129; Phil. Mag. [3] XXV, 152; N. Arch. ph. nat. XVI, 224; Chem. Centr. 1863, 721. — (2) Ann. chim. phys. [3] LXIV, 345. — (3) J. pr. Chem. LXXXV, 100; Chem. Centr. 1862, 200.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

Uebertrag	45,65050
Zweifach-kohlens. Ammoniak	0,10409
Kohlensäure, freie	0,10797
Summe aller Bestandtheile	45,86256

b) In nicht wägbaren Mengen vorhandene Bestandtheile : bors. Natron, salpeters. Natron, kohlens. Baryt, Fluorcalcium, und von Bunsen darin nachgewiesen : schwefels. Rubidium- und Cäsiumoxyd.

Cäsium und Rubidium in Salzsoolen.

F. Tieftrunk's (1) Untersuchungen der Mutterlauge Halle'scher Salzsoole führten zu dem Ergebnifs, dafs diese Lithium in merklicher und Rubidium in kaum nachweisbarer Menge enthält.

A. Virck (2) analysirte das 55 bis 70 Fufs tief in einer auf blauem Thon lagernden Geröllschicht fliefsende und aus Brunnen geschöpfte Soolwasser der Saline Sülz in Mecklenburg. Da verschiedene Brunnen nach früheren (1826 bis 1828 von H. von Blücher ausgeführten) Analysen gleiche Beschaffenheit zeigten, so untersuchte Virck das Soolgemisch aus dem ersten Reservoir des Gradirwerkes : Er fand in 100 Gewichtstheilen

Spec. Gew. 1,0418 bei 18°.

Chlornatrium	4,2426
Chlorkalium	0,0681
Chlorcalcium	0,6070
Chlormagnesium	0,3943
Schwefels. Kalk	0,0964
Eisenoxyd	0,0029
Kieselsäure	0,0002
Feste Bestandtheile	5,4115
Wasser	94,5885
Summe	100,0000.

Beim Stehen der Soole setzt sich im Reservoir ein Niederschlag ab, welcher, mit Wasser so lange bis durch salpeters. Silberoxyd kein Chlorsilber mehr gefällt wurde, ausgewaschen, folgende Zusammensetzung hatte :

(1) Zeitschr. f. d. gesammte Naturw. XIX, 157. — (2) Aus Virck's Inauguraldissertation, Rostock 1862 in Chem. Centr. 1862, 404.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

Kohlens. Kalk	4,1668
„ Magnesia	0,5050
„ Eisenoxydul	1,5610
Kiesels. Natron	4,8156
„ Kali	1,2249
Phosphors. Eisenoxyd	3,1316
Schwefels. Kalk	0,4318
Eisenoxyd	49,2264
Kieselsäure	31,9773
Organ. Substanz	2,9596
Summe	100,0000.

Virck glaubt, dafs boi der Oxydation des Eisenoxyduls im Bicarbonat zu Oxyd Kieselsäure durch den Niederschlag mitgefällt werde. Im ockerigen Absatz ist diese in der löslichen Modification vorhanden.

Die gradirten, ein- und mehrmal gefallenen Soolen hatten folgende Zusammensetzung :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Chlornatrium	5,4537	8,4782	9,5125	12,4368	15,4365	19,2355
Chlorkalium	0,0949	0,1464	0,1845	0,2192	0,2234	0,2291
Chlorcalcium	0,5590	0,6078	1,0509	1,5290	1,6693	2,0248
Chlormagnesium	0,4528	0,5505	0,7993	0,9147	1,2078	1,3209
Schwefels. Kalk	0,1373	0,1907	0,2745	0,2822	0,3350	0,2516
Schwefels. Strontian	—	—	—	—	—	0,0197
Feste Bestandth.	6,6977	9,9736	11,8217	15,3819	18,8720	23,0816
Wasser	93,3023	90,0264	88,1783	84,6181	81,1280	76,9184
	100,000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000
Spec. Gew.	1,0507	1,0761	1,0885	1,1183	1,1478	1,1746

In Nr. 3 ist das Verhältnifs von Kochsalz zu schwefels. Kalk = 34,6 : 1, in Nr. 4 = 44,0 : 1, in Nr. 5 = 46,0 : 1, und in Nr. 6 = 70,9 : 1. Virck schliefst daraus, und von Ihm angestellte Versuche bestätigen es, dafs Gyps sich in concentrirten Kochsalzlösungen weniger, als in verdünnten löse.

Die Mutterlauge dieser Soolen enthielt (spec. Gew. bei 13° = 1,2227) :

Schwefels. Strontian	0,0185
„ Kalk	0,0838
Brommagnesium	0,2164
Chlormagnesium	5,1399
Chlorcalcium	8,3262
Chlorkalium	0,5833
Chlornatrium	12,1678
Feste Bestandtheile	26,4859
Wasser	73,5141
	100,0000

aufserdem unbestimmbare Mengen von Jod.

Der mit organischen Substanzen gemengte Schlamm der Salzpfannen bestand nach dem Eindampfen und Glühen aus : schwefels. Kalk 95,7223, schwefels. Strontian 0,4035, Chlornatrium 2,0751, Eisenoxyd 1,7991, Summe 100,0000, während vier verschiedene *Dornsteine* vom 4. Gradirfalle, wo dessen Bildung beginnt, bis zum 7. folgendermafsen zusammengesetzt waren :

	1.	2.	3.	4.
HO	26,9196	31,3836	29,6540	31,0917
CaO, SO_3	69,9766	66,7585	67,0222	66,1150
SrO, SO_3	0,3000	0,2966	0,2727	0,3223
KaCl und NaCl	2,8038	1,5613	3,0511	2,4710
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000.

Beim Versieden der Soole wurden vier Sorten Kochsalz gewonnen : 1) Buttersalz, 2) feines Salz, 3) Mittelsalz, 4) grobes Salz, welche bei der Analyse ergaben :

	1.	2.	3.	4.
HO	3,4766	4,2998	6,0676	6,6157
CaO, SO_3	1,4424	1,1090	0,5875	0,7354
CaCl	0,2642	0,3289	0,9890	1,0911
MgCl	0,1369	0,1902	0,6036	0,7552
KCl	0,8914	0,8736	0,9991	0,8876
NaCl	93,7885	93,1985	90,7532	89,9150
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000.

J. Mitteregger (1) theilt die Fortsetzung (2) Seiner

(1) Jahrb. d. naturhist. Landesmuseums von Kärnthen 1862, 109 ff. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1099.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Deutsche.

chemischen Untersuchungen über die Heilquellen Kärnthens mit.

A. Thermalwasser von Villach. Temperatur = 23° R. Spec. Gew. = 1,0005. — B. Wasser des Katharein-Bades in Klein-Kirchheim. Temperatur = 18° R. — C. Preblauer Sauerbrunnen. Temperatur = 7°,5 R. — D. Sauerbrunnen zu Weissenbach im Lavantthale. Temperatur = 20° R. Spec. Gew. = 1,00268. — E. Klieninger Sauerbrunnen im Lavantthale. Temperatur = 9° R. Spec. Gew. = 1,00274. Sie enthielten in 10000 Gewichtstheilen :

	A.	B.	C.	D.	E.
Abdampfrückstand	3,800	1,75	27,425	15,6	8,150
Schwefels. Kali	—	—	0,987	0,623	0,252
„ Natron	—	—	—	1,686	0,122
„ Kalk	0,510	0,478	—	—	—
„ Magnesia	0,168	0,162	—	—	—
Chlorkalium	—	—	0,194	—	—
Chlornatrium	0,117	0,018	1,094	2,154	0,041
Kohlens. Natron	—	—	22,084	3,625	1,024
„ Magnesia	0,405	0,323	0,546	1,075	1,342
„ Kalk	2,500	0,507	2,250	6,000	4,559
„ Eisenoxydul	—	—	0,029	0,145	0,580
Thonerde	} 0,055	0,050	0,040	0,140	0,240
Eisenoxyd		0,030	—	—	—
Kieselsäure	0,010	0,035	0,262	0,090	0,160
Halbgebundene Kohlensäure	1,310	0,384	10,433	4,763	3,352
Freie Kohlensäure	1,441	1,282	15,908	12,507	30,796
Organische Substanzen	—	0,089	0,290	0,180	0,300
Summe sämmtlicher Bestandtheile	6,516	3,308	54,067	32,928	42,768

Die Wasser A. und B. setzen einen Pfannenstein ab, welcher in 100 Gewichtstheilen enthält :

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	CaO, SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Org. Subst.	Summe
A.	90,60	8,20	0,34	—	—	0,75	—	99,89
B.	63,20	25,30	0,56	0,02	0,03	3,50	7,20	99,81

Ungarische.

Das Wasser der an der südwestlichen Seite des Blocksberges (im sogenannten Adlerthal) in Ofen liegenden „Deák Ferencz Bittersalzquelle", von 7,9° C. (21. März) und 1,03706 spec. Gew. ergab bei C. Than's (1) Analyse in 1000 Theilen :

(1) Ann. Ch. Pharm. CXXIV, 123.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Ungarische.

Schwefels. Magnesia	17,9914
„ Natron	14,2044
„ Kali	0,2839
„ Kalk	1,5136
Chlornatrium	2,8830
Zweifach-kohlens. Natron	1,7188
Neutrales „ „	0,2653
Eisenoxyd und Thonerde	0,0089
Kieselsäure	0,0046
Summe der mineral. Bestandtheile	38,8789 Grm.

Mit dem Spectralapparate wurde noch Lithion und Strontian nachgewiesen, dagegen kein Rubidium oder Cäsium (in 43 Kilogrm. Wasser) gefunden. Aufserdem enthielt das Wasser Spuren von Jod, Ammoniak und bedeutende Mengen organischer Substanz.

Dalmatische. K. v. Hauer (1) analysirte Mineralwasser von Jamnica, welches von der dalmatisch-croatisch-slavonischen Statthalterei eingesandt wurde. A. alter Brunnen, B. und C. neuer Brunnen. Es enthielt Grane 1 Pfund Wasser :

	A.	B.	C.
Spec. Gew.	1,00762	1,00848	1,00900
Temperatur	12° R.	10° R.	
Schwefels. Natron	7,088	9,098	9,984
„ Kalk	2,626	3,072	3,456
„ Magnesia	0,061	0,054	0,069
Kohlens. Natron	22,087	22,180	22,272
„ Kalk	2,818	2,841	2,895
„ Eisenoxydul	0,752	0,645	0,606
Chornatrium	7,741	10,337	11,988
Kieselsäure	0,491	0,445	0,537
Organ. Substanz	0,138	0,107	0,123
Freie Kohlensäure	0,587	0,668	0,729
Summe aller Bestandtheile	44,339	49,442	52,659

In unbestimmter Menge : schwefels. Kali und Jodnatrium.

Schweizer. Wislicenus (2) analysirte das Wasser des Fläsch-

(1) Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt [4] XII, 584. — (2) Vierteljahrsschr. d. Zürch. naturf. Gesellsch. VII, 264; Zeitschr. f. d. gesammte Naturw. XX, 208.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Schweizer. lochs, Hinterwäggithal, Canton Schwyz. Er fand in 10000 Theilen (spec. Gew. = 1,00021 bei 19°,3) :

Schwefels. Kalk	0,204306
Kohlens. Kalk	0,840975
„ Magnesia	0,082488
„ Natron	0,080362*)
Chlorkalium	0,016149
Chlornatrium	0,010149
Eisenoxyd**)	0,004600
Kieselsäure	0,016800
Summe	1,255829.

*) Entsprechend 0,127366 Bicarbonat. **) = 0,006670 Eisenoxydulbicarbonat.

Es enthielt ferner an organ. Substanz 0,028000 (Totalsumme = 1,283829), freie Kohlensäure : 0,066706 Grm. = 34,66 CC. bei 6°,6 C., halbgebundene : 0,415767 Grm.

Französische. Chemische Untersuchungen der Mineralwasser von Lamalou (Hérault), über welche von A. Vée (1) in allgemeinerer Form referirt wird, hat A. Moitessier ausgeführt. In diesen Mineralwassern läfst sich überall ein sehr kleiner Kupfergehalt nachweisen, wahrscheinlich im Zusammenhange mit den zahlreichen, metallische Mineralien führenden Gängen, welche in jener Gegend auftreten.

Im Zusammenhange mit Seinen Untersuchungen über die Kalkernährung der Culturpflanzen auf dem Gneusboden von Ligoure im Limousin (vgl. S. 675) analysirte A. Le Play (2) auch die Quell-, Brunnen- und Flufswasser jener Gegend.

A. *Quellwasser* : a. *Source du grand-pré*; b. *Source de la Boufferie*; c. *Source du pré-Picard*. B. *Brunnenwasser*: d. *Puits du Château*; e. *Puits de la Porte*. C. *Flufswasser*; f. *Ruisseau de Chevillat*; g. *Ruisseau du Gabit*; h. *rivière de la Ligoure*. In der Tabelle sind α. Gramme fester, bei 115° getrockneter Substanz in 1 Liter Wasser; β. die Bestandtheile des festen Rückstandes in Procenten.

(1) Rép. chim. appliquée 1862, IV, 87. — (2) Ann. chim. phys. [3] LXIV, 464 ff.

			SiO_3	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	Alkali	HCl	SO_3	CO_2	X *)	Summe
A.	a.	α.	0,033	0,000	0,007	0,006	0,017	0,012	0,000	0,002	0,041	0,118
		β.	28,0	0,0	6,2	5,2	14,0	10,9	0,7	2,1	32,9	100
	b.	α.	0,058	0,009	0,010	0,005	0,010	0,007	0,000	0,002	0,023	0,124
		β.	46,8	7,4	8,0	4,1	8,0	6,4	0,5	2,0	16,8	100
	c.	α.	0,029	0,002	0,005	0,004	0,010	0,000	0,000	0,003	0,016	0,073
		β.	39,4	2,4	7,6	6,4	13,5	5,5	0,7	4,0	20,5	100
B.	d.	α.	0,036	0,063	0,122	0,035	0,063	0,184	0,017	0,006	0,203	0,729
		β.	5,0	8,6	16,7	4,8	8,6	25,2	2,3	0,8	28,0	100
	e.	α.	0,037	0,074	0,171	0,065	0,088	0,195	0,050	0,043	0,132	0,805
		β.	4,5	9,2	21,4	8,1	4,8	24,4	6,2	5,4	16,0	100
C.	f.	α.	0,029	0,008	0,006	0,006	0,013	0,003	0,001	0,003	0,018	0,087
		β.	32,8	9,4	7,0	6,8	15,0	3,1	1,0	3,0	21,9	100
	g.	α.	0,019	0,003	0,008	0,004	0,010	0,004	0,000	0,006	0,021	0,075
		β.	25,0	4,4	10,4	5,0	14,0	5,7	0,8	8,4	26,3	100
	h.	α.	0,016	0,001	0,007	0,004	0,009	0,004	0,000	0,009	0,003	0,053
		β.	29,4	2,0	14,0	7,0	18,5	8,6	0,6	17,4	22,5	100

*) Wasser, organische Materien, unbestimmte Substanzen und Verlust.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Französische.

Nach den Analysen des 27° C. warmen Wassers aus dem artesischen Brunnen von Passy von Poggiale und Lambert (1) enthält dieses in 1000 Grammen :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	KO, CO_2	FeO, CO_2	NaO, SO_3	NaCl	SiO_3	Al_2O_3	X *)	Y **)	Summe
0,064	0,024	0,012	0,001	0,015	0,009	0,010	0,001	0,0006	0,0044	0,141 Grm.

*) HS und Schwefelalkalimetall. **) Organische Materie, Jodalkalimetall, Mangan und Verlust.

und in 1000 Cubikcentimetern : freie und halbgebundene Kohlensäure 7,00, Stickstoff 17,10 CC.

In 1000 Grm. Wasser der Dhuis fand Poggiale (2):

a) *fixe Bestandtheile* :

Kohlens. Kalk	0,209 Grm.
„ Magnesia	0,024 „
„ Natron	0,010 „
„ Eisenoxydul mit Thonerde	0,002 „
Schwefels. Kalk	0,001 „
Chlornatrium	0,009 „
Salpeters. Natron und Kali	0,013 „
Alkalisilicat	0,014 „
Jodalkalimetall	Spur
Organische Substanz kaum merkliche	Spur
Gebundenes Wasser und Verlust	0,011 „
Summe	0,293 Grm.

(1) Compt. rend. LIV, 1062; J. pharm. XLI, 337; Instit. 1862, 172; Rép. chim. appliquée IV, 214. — (2) J. pharm. XLI, 265; Rép. chim. appliquée IV, 174.

Quell-, Brunnen- u. Flußwasser. Französische.

b) *Gase* in 1000 CC. Wasser :

Freie und halbgebundene Kohlensäure	29,46 CC.
Stickstoff	14,78 „
Sauerstoff	5,00 „
Summe	49,24 CC.

Dasselbe Wasser wurde auch von Bussy und Buignet (1) analysirt. Nach Ihnen enthielt es in 1 Liter :

a) durch Kochen entweichende Gase :

Kohlensäure	24,88 CC.
Sauerstoff	5,01 „
Stickstoff	12,55 „
Summe	42,44 CC.

b) Abdampfrückstand 0,304 Grm. Dieser enthielt :

Kalk	0,180 Grm.
Schwefelsäure	0,008 „
Chlor	0,005 „
Organische Substanzen	Spur
Ammoniak	0,000 „
Salpetersäure	0,00358 „

Großbritannische.

Wallace (2) analysirte das auf Blei stark lösend wirkende Wasser A. des etwa 35 engl. Meilen von Glasgow entfernten Loch Katrine, und vergleichsweise das bis Glasgow geflossene desselben See's (B). Das Wasser enthielt in 1 Gallone Grains :

	A.	B.
Kalk	0,19	0,47
Magnesia	0,10	0,12
Schwefelsäure	0,33	0,36
Chlor	0,33	0,30
Kohlens. Alkalien	0,12	0,51
Thonerde und Phosphate	0,10	0,16
Eisenoxyd	—	Spur
Kieselsäure	0,01	0,06
Organische Substanzen	0,80	0,84
Summe	1,98	2,82.

(1) J. pharm. [3] XLI, 269; Rép. chim. appliquée IV, 172. — (2) Rep. Br. Assoc. 1862; Notices and Abstr. 94.

Das Wasser A. enthielt ferner in der Gallone 7,5, das Wasser B. 8,5 Cubikzoll Gas. Diese Gase bestanden in 100 Raumtheilen aus

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. Grofsbritannische.

	A.	B.
Kohlensäure	1,0	4,5
Sauerstoff	33,4	29,9
Stickstoff	65,6	65,6
Summe	100	100

Sheridan Muspratt (1) analysirte das Mineralwasser A. der nördlichen, B. der südlichen Quelle der Bäder von Scarborough. Es enthielt in 1 Imperialgallone :

	A.	B.	
Kohlens. Kalk	42,354	34,846	Grains
„ Magnesia	2,844	3,051	„
„ Eisenoxydul	1,465	1,996	„
„ Manganoxydul	Spur	Spur	
Schwefels. Magnesia	98,952	90,992	„
„ Kalk	69,120	69,537	„
„ Natron	7,060	2,015	„
Chlornatrium	19,287	19,540	„
Chlorkalium	3,002	2,416	„
Chlormagnesium	1,941	0,920	„
Kieselsäure	0,859	1,063	„
Organische Substanz u. s. w.	Spur	Spur	
Summe	246,884	226,376	Grains.

Ferner war darin enthalten :

Stickstoff in A. 7,4864, in B. 7,9792 Cubikzoll.
Kohlensäure in A. 43,8112, in B. 38,0408 „

Das spec. Gew. des Wasser betrug für A. 1,0033069, für B. 1,0028378.

W. Eichler und Haensche (2) haben oberflächliche Analysen einiger persischen Mineralwasser ausgeführt. Persische.

Ch. R. König (3) untersuchte das Wasser der wenige Schritte vom Wege von Ayun Musa nach dem Sinai lie- Von der Sinaihalbinsel.

(1) Chem. News VI, 278. — (2) Bull. de la soc. imp. des naturalistes de Moscou 1862, 432. — (3) J. pr. Chem. LXXXVII, 472.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser. genden Howaraquelle auf der Sinaihalbinsel. Es enthielt in 1000 Theilen :

CaO	MgO	NaO	KO	SO_3	HCl	X *)	Summe
0,959	0,330	1,657	0,105	2,149	1,867	Spur	7,067.

*) Eisen und organische Substanz.

Das spec. Gew. ist = 1,0058 bei 15° C.

Javanesische. Das aus dem Kratersee des thätigen Vulkans Idjèn (dieser Krater wird auch „Widodarin" genannt) fliefsende saure, den Bach Sungi Paït (auch Sungi Puti) bildende Wasser wurde von F. A. Flückiger (1) analysirt. Eine von Stöhr und Zollinger im Jahre 1858 unterhalb des ersten Wasserfalls geschöpfte Probe ergab bei der Analyse in 100 Gewichtstheilen :

SO_3	Cl	SiO_3	KO	NaO	CuO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	Summe
0,406	1,042	0,006	0,008	0,033	0,052	0,027	0,150	0,120	1,844.

Das Wasser enthielt freie Salzsäure, aber nicht freie Schwefelsäure, auch keine Borsäure oder Salpetersäure. Auch wurde die Abwesenheit von Baryum, Strontium, Mangan und Ammonium constatirt. Phosphorsäure zeigte sich in zweifelhaften Spuren. Bei 100° eingedampft hinterliefs das Wasser 1,596 pC. Rückstand (2); das spec. Gew. war bei 16° C. = 1,0113.

Das jodhaltige Mineralwasser eines Brunnens in der Dessa Molong, District Goenong Kending, Residenz Saerabaya (Java), wurde analysirt A. von P. J. Maier 1857, B. von J. J. Michielsen 1855, C. von H. C. Dibbits (3) 1857. 100 Grm. Wasser enthielten :

	KO,CO_2	NaO,CO_2	CaO,CO_2	MgO,CO_2	NaCl	NaJ	NH_4Cl	SiO_3	Summe
A.	—	1,1291	0,7115	0,2476	23,025	0,0934	0,0713	0,0023	25,2802
B.	—	—	0,5807	0,3160	24,2967	0,1040	—	0,0474	25,3448
C.	0,0860	0,0605	0,6405	0,2962	24,0987	0,0957	—	0,0440	25,3216

(1) Mitth. d. naturf. Gesellsch. in Bern 1862, 17; Arch. Pharm. [4] CXI, 111; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XI, 342. — (2) Simmler fand im Rückstand mit Hülfe des Mousson'schen Spectroscops auch Lithion. — (3) Pogg. Ann. CXVI, 365.

CO_2 frei und gebunden	HS	FeO,CO_2	CaO, SO_3	NaBr
A. 0,9058	Spur	Spur	Spur	Spur
B. 1,4284	„	—	—	—
C. 1,6656	„	—	Spur	—

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser.

E. H. von Baumhauer (1) analysirte (1859) das trockene, aus diesem Wasser gewonnene Badesalz D. und Derselbe in Gemeinschaft mit F. Seelheim die klare braune, nach dem Auskrystallisiren von D. gewonnene Mutterlauge E. vom spec. Gew. 1,2332 bei 15° C. 1000 Gewichtstheile enthielten :

	NaCl	NaO,CO_2	NaO,SO_3	KCl	NaJ	MgJ	NaBr	NaO	HO	X **)	Summe
D.	908,84	33,55	4,44	0,12	1,06	2,28	*)	*)	42,18	7,53	1000,00
E.	232,51	18,53	2,58	9,58	4,17	—	6,19	4,66	—	7,70	285,92

mit Spuren von Fe_2O_3 und MgO in E. und von LiO in D. und E.

*) nicht bestimmt. **) Organische Stoffe und Verlust.

Aegyptische.

Dumas (2) theilt die von Willm ausgeführte Analyse einer von Méhédin bei Theben in Aegypten aufgenommenen Probe des Wassers der dortigen Natronseen mit. Es enthielt 1 Liter Gramme :

Kohlens. Kalk	0,375
„ Magnesia	0,531
„ Natron	1,373
Chlornatrium	1,798
Kieselsäure	0,057
Thonerde und Eisenoxyd	0,063
Organische Substanz und Verlust	0,210
Summe	4,407

Der Schlamm eines Natronsee's ergab :

Glühverlust	6,69
Stickstoff	0,11
Kieselsäure (Quarz und Glimmer)	77,20
Thonerde und Eisenoxyd	11,15
Phosphorsäure	0,65
Kalk	1,90
Magnesia	0,20
Natron	0,30
Chlorwasserstoff und andere nicht bestimmte Stoffe	1,80
Summe	100,00

(1) Pogg. Ann. CXVI, 365; Rép. chim. pure V, 14. — (2) Compt. rend. LIV, 1221; Ann. chim. phys. [2] LXVI, 165; Rép. chim. pure V, 13; Instit. 1862, 224. Méhédin giebt daselbst auch eine Beschreibung der Bildung des Nilschlammes.

Quell-, Brunnen- u. Flufswasser.

Der Boden aus der Umgebung der Seen war folgendermafsen zusammengesetzt :

Organische Substanz	14,75
Kohlensäure (an Natron gebunden)	1,29
Stickstoff	0,26
Kieselsäure	51,85
Thonerde und Eisenoxyd	9,62
Phosphorsäure	0,58
Kalk (an SiO_3 gebunden)	1,40
Schwefels. Kalk	3,91
Chlornatrium	13,45
Chlormagnesium	1,36
Chlorcalcium	0,42
Natron (als kohlens. vorhanden)	1,82
Summe	100,21

Kali war überall nur spurenweise mit dem Spectralapparate nachweisbar. Im Wasser fehlten die Sulfate, Brom, Jod und Salpetersäure.

Amerikanische.

Wie A. Winchell (1) mittheilt, haben A. Du Bois die im Napoleonsandsteine (bei Saginaw-City) und B. J. R. Chilton die im Parmasandsteine der amerikanischen Schichtenfolge bei Bay-City im Saginaw-Thale erbohrten Salzsoolen analysirt :

	Sp. Gew.	NaCl	CaCl	MgCl	KCl	CaO,SO_3	NaO,SO_3	MgBr	X *)	Y †)
A.	1,180	19,246	2,395	1,804	0,127	0,534	—	—	0,064	24,170
B.	1,163	19,692	0,742	0,432	—	0,145	0,116	0,013	—	21,140

*) Eisenverbindungen. †) Summe fester Substanz.

Neu-Seeländische.

Das Wasser der heifsen, Kieselsinter absetzenden Quelle Te Tarata an der Küste von Rotomahana im Norden von Neu-Seeland enthielt nach der Analyse von Smith (2) bei einem spec. Gew. von 1,00205 in 1 Gallone 189,12 Grains Verdampfungsrückstand, wovon durch Glühen 4,00 Gr. entwichen. Der letztere war zusammengesetzt aus:

(1) Sill. Am. J. [2] XXXIV, 307. — (2) Aus Chem. Soc. J. XV, 57 in J. pr. Chem. LXXXIX, 186; Chem. News V, 96; Rép. chim. appliquée IV, 216.

Kieselsäure	42,40
Natron *)	16,00
Chlornatrium	113,57
Chlorkalium	6,67
Schwefels. Kali	5,28
Kohlens. Kalk	1,76
Thonerde	0,32
Magnesia und Eisen	Spuren
Summe	186,00

*) Wahrscheinlich in Verbindung mit Kieselsäure.

Borsäure konnte nicht im Wasser gefunden werden.

Nähere Nachrichten über die Structurverhältnisse eines dem Wiener Hof-Mineraliencabinet von H. Barkly zugesandten Stückes Cranbourne-Meteoreisen (1), sowie Abbildungen davon und Abdrücke polirter und geätzter Schnitte giebt Haidinger (2). Meteoriten. Allgemeines.

Derselbe (3) theilt auch Seine, an Meteoriten von Stannern angestellten Beobachtungen über das, unter dem Einfluſs hoher Temperatur und des Luftwiderstandes bei der Bewegung jener Gebilde durch die Atmosphäre entstandene, nach der Bewegungsrichtung orientirte Relief der Schmelzrinde mit.

Ueber die näheren Bestandtheile der Meteoriten hat Reichenbach (4) Seine Untersuchungen fortgesetzt. Er findet in allen Eisenarten der Meteoriten feine, streng gerade und regelmäſsig gelagerte Nadeln einer blaſsröthlichgelben metallischen Verbindung, deren Zusammensetzung Er für identisch (wiewohl ohne chemische Untersuchung) mit der des Taenits (5) hält. In den Eisen-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1123 u. 1124. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abtheil.), XLV, 65. — (3) Ebendas. 791 (Extraabdruck). — (4) Pogg. Ann. CXV, 148. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1118.

Allgemeines. partikeln der Steinmeteoriten war dieses „Nadeleisen“ nicht zu finden. In manchem Meteoreisen finden sich auch Kügelchen eines bläulichen, hell-eisengrauen Metalls, welches Reichenbach für Glanzeisen (Lambrit) anspricht. Häufig bemerkt man an körnig abgesondertem Meteoreisen, namentlich solchem, welches hoher Temperatur ausgesetzt war (Reichenbach glaubt, daſs gewisse amerikanische Eisenmassen im Schmiedefeuer zerkleinert worden sind) oder dicht neben der natürlichen Schmelzungsrinde sich befindet, daſs es nach dem Anätzen blanker Flächen eine eigenthümliche, nach der Lage der Körnchen orientirte *moirée metallique* wahrnehmen läſst. Diese Eigenschaft ist besonders im Balkeneisen, selten im Fülleisen zu beobachten. — Bezüglich des Vorkommens von *Schwefel* im Meteoreisen bemerkt Reichenbach (1), daſs er 1. gediegen, 2. als Eisensulfuret, 3. als Magnetkies, 4. als Schwefelkies und 5. als ein weiſslich-gelbes, noch nicht näher gekanntes Schwefeleisen von blätterig-krystallinischer Structur (von welchem übrigens der Gehalt an Schwefel noch nicht einmal qualitativ nachgewiesen worden) vorkomme. Der *Kohlenstoff* (2) findet sich als Graphit, besonders in den Eisenmeteoriten, in Gestalt dunkeler, knolliger und abfärbender Körper (oft bis zu $^1/_2$ Pfund Gewicht), welche häufig den Magnetkies und das weiſslich-gelbe Schwefeleisen begleiten. Das spec. Gew. dieses Graphits ist nach Reichenbach = 3,564. (Bezüglich der Pseudomorphosen von Graphit nach Schwefelkies im Meteoreisen von Arva vgl. unter Pseudomorphosen.) Auſser dem Graphit sieht man an und im Meteoreisen häufig einen ebenfalls dunkeln, röthlich-schwarzen, aber viel härteren, Risse und Vertiefungen der Meteoriten ausfüllenden oder in Klümpchen darauf sitzenden spröden Körper (3) von mattem

(1) Pogg. Ann. CXV, 620. — (2) Pogg. Ann. CXVI, 576. — (3) Ebendas. 583 ff.

Allgemeines.

Bruch, einer Härte zwischen Flufsspath und Apatit, welcher eine schöne glasglänzende Politur annimmt. Dieser Körper wird nicht von Salz- und Salpetersäure angegriffen, haftet fest an der Oberfläche des Eisens, ist oft schichtenweise construirt und besteht nach Reichenbach's Meinung aus einem geschmolzen gewesenen, die sogenannte Brandrinde der Meteoriten wesentlich bildenden Oxyde des Eisens (Oxydoxydul?).

O. Buchner (1) hat nach veröffentlichten Verzeichnissen von den in den Sammlungen von London und Wien befindlichen Meteoriten eine vergleichende Zusammenstellung gegeben. Grey (2) giebt darüber einige kritische Bemerkungen.

Beschreibungen von Meteoriten der Sammlungen in Zürich gab Kenngott (3).

G. Rose (4) theilt auch ein Verzeichnifs der in dem mineralogischen Museum der Universität zu Berlin enthaltenen Meteoriten mit.

Am 7. Octbr. 1862 zwischen 12 und 1 Uhr fiel bei dem Erbpachtgut Menow in der Nähe von Fürstenberg (Mecklenburg-Strelitz) unter Geräusch und Detonationen ein auf dem Bruch dunkel aschgrauer, mit feinen metallischen glänzenden Partikeln durchsprengter feinkörniger Meteorstein (5) von 21 Pfund Gewicht. Sein spec. Gewicht ist 4,1. Er ist Eigenthum des Besitzers von Menow, Ritter in Alt-Strelitz.

Untersuchungen einzelner Meteoriten. Meteoreisen.

R. Warnikiewicz (6) fand am westlichen Abhange des Heiligenbergs unweit Handschuchsheim bei Heidelberg eine, wahrscheinlich aus der, den bunten Sandstein überlagernden Lehmschicht durch den Regen ausgewaschene, oberflächlich oxydirte Eisenmasse von 342,1 Grm. Gewicht,

(1) Pogg. Ann. CXVI, 637. — (2) Phil. Mag. [4] XXIV, 534. — (3) Vierteljahrsschr. d. Zürich. naturf. Gesellsch. 1861, 142. — (4) Berl. Acad. Ber. 1862, 551. — (5) Pogg. Ann. CXVII, 637, aus Allgem. Zeit. vom 3. Dec. 1862. — (6) Ann. Ch. Pharm. CXXIII, 252.

Meteoreisen. welche die knollige, abgerundet eckige Gestalt von Meteoreisen, eine sehr grofse Härte und bedeutende Sprödigkeit zeigte, so dafs sie durch einen kräftigen Hammerschlag zertrümmert werden konnte. Der eisengraue, glänzende und körnige Bruch liefs unbestimmt gestaltete, mit einer schwarzen Rinde, wahrscheinlich von Eisenoxydoxydul, ausgekleidete Höhlungen, welche zum Theil auch mit einer feldspathartigen, Blasenräume führenden Masse erfüllt waren, wahrnehmen. Durch Anschleifen, Poliren und Aetzen traten sehr ausgezeichnete Widmanstätten'sche Figuren hervor. In Salpetersäure gelöst hinterliefs das Eisen kleine weifse Silicatkörner, keine Kohle, solche auch nicht als Graphit. Mit Schwefelsäure entwickelte es schwefelwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas und hinterliefs nicht ganz 2 pC. eines schwarzen, nicht krystallinischen, Eisen, Nickel, Kobalt, Schwefel und Phosphor enthaltenden Pulvers. Dieses in Königswasser gelöst, liefs ebenfalls keinen kohligen Rückstand wahrnehmen. Mit Jod unter Wasser behandelt, löste es sich mit Hinterlassung einer braunen, in Kalihydrat löslichen und durch Säuren wieder ausfällbaren, wahrscheinlich von aufsen aus dem Boden eingedrungenen Humussubstanz. Die Analyse ergab A. für den in Schwefelsäure löslichen, sammt dem mit dem Wasserstoff entweichenden Antheil, B. für den unlöslichen Rückstand :

	Fe	Co + Ni	Cu	P	S	Silicatrückstand.	Summe	
A.	94,750	0,071	0,047	1,229	0,214	—	96,311	98,100.
B.	0,722	0,039	0,240	0,027	0,026	0,735	1,789	

Dieses Meteoreisen ist demnach das nickelärmste von allen bis jetzt analysirten.

Meteoriten. Der am 12. Juni 1840 bei Uden, Prov. Nord-Brabant, unter Detonation gefallene Meteorit (1) wurde von E. H. von Baumhauer und F. Seelheim (2) chemisch untersucht. Der mit runzeliger Schmelzungsrinde versehene,

(1) Vgl. Pogg. Ann. LXVI, 467. — (2) Ebendas. 184; Chem. Centr. 1862, 864; Rép. chim. pure V, 15.

auf dem Bruche hellgraue, kleinkrystallinische und undeutlich porphyrisch erscheinende und nicht sehr feste Stein ist von kleinen broncefarbenen Metallmassen durchtrümmert und besitzt das spec. Gewicht 3,4025. Mit dem Magnete liefsen sich aus der gepulverten Gesteinsmasse stahlgraue, keinen Phosphor enthaltende Körnchen von Nickeleisen und zerreiblicher, als Pulver schwarzer Magnetkies ausziehen. Die Analyse ergab : A. für den magnetischen Theil, B. für 55,281 pC. durch Säuren zersetzbares, C. für 40,898 durch Säuren unzersetzbares Silicat und D. für andere beigemengte Stoffe : Meteoriten.

A. Magnetkies und Nickeleisen 1,767

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	NiO	KO	NaO	LiO (1)	
B.	20,718	—	18,360	0,430	15,490	—	0,288	—	—	—	Summe
C.	23,866	4,100	4,049	—	5,177	2,276	—	0,490	0,940	—	99,424.

D. Chromeisenstein 0,760, Schwefeleisen 0,718.

Im zersetzbaren Silicat ist das Verhältnifs des Sauerstoffs von SiO_3 : RO = 1 : 1, entsprechend 3 RO, SiO_3 (Olivin), im unzersetzbaren = 2 : 1, entsprechend 3 RO, 2 SiO_3; dieser Körper wird von Baumhauer und Seelheim für Amphibol (?), der Thonerdegehalt in Verbindung mit den Alkalien für Albit angesprochen.

Den früher schon von Vauquelin (2) analysirten, am 3. October 1855 zu Chassigny bei Langres in Frankreich gefallenen Meteorstein hat Damour (3) in der Absicht untersucht, die durch des Ersteren Analyse indicirte peridotartige Beschaffenheit näher festzustellen. Der blafsgelbe Meteorit ist nur in seiner Schmelzungsrinde magnetisch, enthält schwarze Körnchen von Chromeisenstein und graue von Pyroxen. Sein spec. Gew. ist = 3,57. Von Salpetersäure wird er zersetzt. Die Analyse (4) ergab :

(1) Die Abwesenheit von Lithion in den bei der Analyse erhaltenen Alkalisalzen wurde mit dem Spectroscop nachgewiesen. — (2) Ann. chim. phys. 1816, I. — (3) Compt. rend. LV, 591; Rép. chim. pure IV, 428; Instit. 1862, 367; Chem. Centr. 1863, 240; Jahrb. Min. 1863, 368. — (4) Nach Deville'schen Methoden (Vgl. Jahresber. f. 1852, 715) ausgeführt.

Meteoriten.

SiO_3	MgO	FeO	MnO	Cr_2O_3	KO	X *)	Summe
35,30	31,76	26,70	0,45	0,75	0,66	3,77	99,39

*) Chromeisensteinkörner und Pyroxen.

entsprechend der Formel : $3(^1/_3 FeO, \ ^2/_3 MgO), 2SiO_3$, d. h. der eines eisenreichen Olivins (Hyalosiderit).

Haughton (1) hat Seine im vorigen Jahresbericht von O. Buchner (2) mitgetheilten Analysen des Meteoriten von Killeter in Irland selbst veröffentlicht.

Derselbe (3) theilt auch Apjohn's (4) Analyse des nach Grey's Meteoritencatalog am 10. September 1813 bei Adare, Co. Limerick gefallenen Meteorsteins mit. Apjohn fand : Eisen und Nickel 23,07, Magnetkies 4,38, Chromeisenstein 3,34, steinige Matrix 68,47, Alkalien und Verlust 0,74 (Summe 100). Das spec. Gewicht war 3,621 bis 4,230. Die steinige Matrix war in 200 Grm. Substanz zusammengesetzt aus : Kieselsäure 78,19, Magnesia 43,13 und Eisenoxydul 15,62 (Summe 136,94), woraus das Sauerstoffverhältnifs des Pyroxens berechnet worden ist.

Das Meteoreisen von Newstead (am Ende des Melrose-Thales, Roxburgshire in Schottland), die gröfste bis jetzt in Grofsbritannien gefundene Meteoreisenmasse, von 32 Pfund 11 Unzen und $1^1/_2$ Drachmen absolutem und 6,517 specifischem Gewicht ergab, wie A. Smith (5) mittheilt, bei Thomson's Analyse :

Fe	Ni	SiO_3	C	Summe
93,51	4,86	0,91	0,59	99,87.

Missaghi (6) untersuchte den bei San Giuliano Vecchio, etwa zwei Meilen von Alessandria, unter Detonation gefallenen, mit Schmelzungsrinde versehenen Meteoriten. Der Bruch ist rauh; am Stahle giebt der Stein

(1) Phil. Mag. [2] XXIII, 47; Jahrb. Min. 1862, 882. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1128. — (3) Phil. Mag. [2] XXIII, 49. — (4) Transactions of the Royal Irish Academy, XVIII. — (5) Jahrb. Min. 1863, 203; hier aus Edinb. phil. Journ. 1862 (XVI), 110. — (6) Aus Cimento XIII, 272 in Kenngott's Uebers. d. mineral. Forsch. f. d. Jahr 1861, 164.

Funken; die Farbe seines Innern ist hellgrau mit Streifen glänzender Metallkörner. Sein spec. Gew. ist = 3,815, das der Rinde bis 4,801. Die harte Masse zeigt wenig Zusammenhalt, läfst sich leicht pulvern, selbst mit den Fingern zerbröckeln. Vor dem Löthrohr ist die Gesteinsmasse unschmelzbar und entwickelt schweflige Säure in der Oxydationsflamme. Der 14,342 pC. betragende metallische Antheil besteht aus Eisen mit Spuren von Nickel, welches oberflächlich geschwefelt ist, daher es in Salzsäure anfangs Schwefelwasserstoff, später reinen Wasserstoff entbindet. Der steinige Antheil ist von körniger Structur und besteht nach Schätzungen mittelst der Lupe aus schwarzen, glänzenden Körnern von Augit, aus weifsen von Epidot, grünen von Olivin und aschgrauen nicht näher bestimmten. Die Gesammtanalyse ergab : Meteoriten.

SiO_3	Fe	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	S	CaO	Ni	Cr	Mn+Co	Verl.
37,403	19,370	12,881	11,176	8,650	3,831	3,144	1,077	0,845	Spur	1,673

Greg's (1) Beschreibung einiger Meteoriten des Britischen Museums entnehmen wir Escosura's Analyse eines 1851 zwischen Nulles, Vilabella nnd Taragona, 15 bis 16 Leguas südöstlich von Barcelona gefallenen und 1854 von Joaquin Balcells (2) beschriebenen Meteoriten (3). Dieser war theilweise mit schwarzer Schmelzrinde versehen und hatte auf dem Bruche Aehnlichkeit mit einem von metallischen Partikeln durchsprengten graulich-blauen Sandstein. Balcells fand das spec. Gew. = 3,46, Escosura = 3,818.

Der mit dem Magneten ausziehbare metallische Antheil I. enthielt :

	Fe	Ni	Unlöslicher Rückstand	Summe
I.	90,51	5,68	3,12	99,31

(1) Phil. Mag. [2] XXIV, 536. — (2) Lithologia Meteorica. Barcelona 1854. — (3) Bezüglich der Beschreibungen der übrigen, welchen keine exacte Behandlung zu Grunde liegt, vgl. die Abhandlung.

Meteoriten. Der nicht magnetische, A. in Säuren lösliche, B. darin unlösliche Theil II. war zusammengesetzt aus:

	SiO_3	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	X *)	Mn_2O_3	Y **)	Summe
II. A.	33,05	22,07	24,10	1,04	8,70	—	—	98,96
II. B.	57,72	21,40	15,51	2,16	—	0,60	1,30	98,69

*) Schwefeleisen. **) Chromeisenstein.

Die Gesammtzusammensetzung:

	Fe	Ni	Rückstand	SiO_3	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Mn_2O_3	X *)	Y **)	Summe
I.	22,50	1,43	0,79	—	—	—	—	—	—	—	24,72
II. A.	—	—	—	10,00	9,67	6,45	0,31	—	2,34	—	28,77
II. B.	—	—	—	26,43	9,80	7,10	0,53	0,30	—	0,59	44,71
										Gesammtsumme	98,20

*) Schwefeleisen. **) Chromeisenstein.

Für II. A. stimmt die Formel des Peridots, für B. die des Augits.

Wöhler (1) hat ein von Hoernes Ihm zugesandtes Stück des am 3. Febr. 1814 im District Bachmut, Gouvernement Ekaterinoslaw in Rufsland gefallenen Meteoriten untersucht. Der Stein hat eine hellgraue tuffartige Grundmasse, die mit Partikeln von Eisen und Schwefeleisen durchsprengt ist. Kleine Theilchen eines schwarzen Minerals ergaben sich als Chromeisenstein. Das ganze Gestein

(1) Nachr. d. Univ. u. d. k. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen 1862, 373; ausführlicher Instit. 1863, 37. Wöhler giebt hier auch eine neue Methode der Analyse von Meteoreisen. Der sehr feingepulverte Meteorit wird in einem luftdicht verschlossenen Gefäfse mit einer gesättigten Lösung von neutralem Kupferchlorür, die das Gefäfs füllt, behandelt. Nach mehrtägiger Einwirkung (unter öfterem Schütteln) wird Kupfer reducirt, während das Eisen sich löst und den Schwefel des Schwefeleisens als gelbes Pulver rückständig läfst. Aus der bei Luftabschlufs filtrirten Lösung wird das Kupfer mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Eisen vom Kobalt und Nickel durch bernsteins. Ammoniak getrennt. Der unzersetzte pulverige Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von chlors. Natron gelöst, filtrirt und aus dem Filtrat die gebildete Schwefelsäure mit einem Barytsalze gefällt. Eine besondere Portion des Meteoriten dient zur Bestimmung des Phosphors; man löst sie in Königswasser, fällt das Eisen mit bernsteins. Ammoniak, trocknet, glüht den Niederschlag und schmilzt ihn dann mit kohlens. Natron; die geschmolzene Masse wird mit Wasser extrahirt, die Lösung mit reinem oder kohlens. Ammoniak versetzt und filtrirt; im Filtrat ist die Phosphorsäure, an Natron gebunden, enthalten.

enthielt : Eisen mit Nickel, Kobalt und Phosphor 11,00 pC., Einfach-Schwefeleisen 5,00, Chromeisenstein 2,01, Magnesia-Eisenoxydulsilicat (Olivin) 41,56, durch Salzsäure unzersetzbares Silicat (Augit und wahrscheinlich Labradorit) 39,47 pC. Summe 99,03. Meteoriten.

Der metallische Theil des Meteoriten enthielt :

Fe	Ni	Co	P	Summe
90,00	9,09	0,04	0,02	99,15 .

der zersetzbare olivinartige :

SiO_3	MgO	FeO	MnO	CaO	Summe
36,86	35,65	25,88	0,96	0,50	99,85

entsprechend der Formel 3(MgO, FeO) SiO_3, und der unzersetzbare, mit Fluor- und Chlorwasserstoff aufgeschlossene :

SiO_3 *)	Al_2O_3	MgO	FeO	CaO	MnO	NaO	KO	Summe
55,99	6,94	32,38	8,35	3,13	1,53	1,13	0,55	100,00

*) Aus der Differenz.

Lithion war mit dem Spectralapparat nicht darin nachweisbar.

J. Auerbach (1) hat den Meteoriten von Tula (2) näher chemisch untersucht. Die durchschnittene Eisenmasse zeigte sich im Innern reich an Steineinschlüssen, welche breccienartig vom Eisen zusammengehalten wurden. Die Einschlüsse waren scheinbar homogen, dunkelgrau, von feinkörniger Structur und enthielten zahlreiche eingeschlossene graue Metallflittern. Aus einer fein gepulverten Probe der Steineinschlüsse wurden unter Wasser mit dem Magnete 27,13 pC. A. ausgezogen, wovon 0,850 Gewichtstheile bestanden 1) aus 0,7010 durch Salzsäure Zersetzbarem und 2) aus dadurch Unzersetzbarem. — Von dem unmagnetischen Rückstand B. zerfielen 2,215 Gewichtstheile in 1) 1,943 durch Salzsäure Zersetzbares und 2) in 0,272 dadurch Unzersetzbares. C. ist die berechnete Gesammtmenge des unzersetzbaren und D. die des zersetzbaren Antheils :

(1) Bull. de la soc. imp. des naturalistes de Moscou 1862, 628. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1129.

	SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	NiO	CaO	MgO	NaO	KO	Ni *)	Summe
A. 1)	—	0,665 **)	0,077	—	—	—	0,004 †)	—	—	0,1545	0,899
A. 2)	0,112	0,012		—	—	0,0022	0,0023	—	—	—	0,132
B. 1)	0,679	0,799 ††)	0,163	—	—	0,0146	0,363	0,016	—	0,0065	—
B. 2)	0,1604	—	0,057	0,026	0.005	0,0025	0,0055	0,0111	0,0045	—	0,2720
C.	58,97	—	20,96	9,56	1,88	0,92	2,02	4,08	1,66	—	100,00
D.	35 49	—	8,52	35,35	—	0,80	19.00	0,84	—	—	100,00

nebst 0,035 Chromeisenerz in A. 2.

*) stark Kobalthaltig. — **) = 0,4655 Fe. — †) mit Spuren von CaO. — ††) = 0,037 Fe und 0,675 FeO.

Meteoriten.

In D. verhält sich der Sauerstoff der sämmtlichen Basen zu dem der Säure nahe wie 1 : 1, in C. der von $SiO_3 : R_2O_3 : RO = 3 : 1 : 1/_2$. Daraus schliefst Auerbach, dafs D. vorwaltend Olivin, C. wesentlich Labradorit mit Augit sei.

G. Rose (1) berichtet nach Mittheilungen Abich's in Tiflis über am 16. Juni 1861 7 Uhr Morgens auf der Mekenskischen Staniza bei Grosnja an den Ufern des Terek (Caucasus) gefallene Meteoriten. Die meisten Steine fielen in den Terek; einer der gefundenen war $1^3/_4$ Fufs tief in den Boden eines freien Platzes im Innern der Staniza eingeschlagen, hatte 16 Centim. Länge, 15 Breite und 10 Höhe, war dunkelgrau im Bruch, mit schwarzer Rinde (die zum Theil abgesprungen war) bedeckt und mit kugeligen Einschlüssen von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Linien Durchmesser versehen. Das spec. Gew. betrug 3,7. Abich berichtet ferner (2) über die Häufigkeit der Meteoritenfälle am Caucasus.

Auch Th. Engelbach (3) fand in einem Meteorstein (vom Capland), wie Bunsen (4) in dem von Juvenas und Parnallee, auf spectroscopischem Wege Lithion.

Bezüglich der Frage : ob in Meteoriten neben dem Magnetkiese auch Einfachschwefeleisen vorkomme, wie es

(1) Berl. Acad. Ber. 1862, 186. — (2) Ebendas. — (3) Pogg. Ann. CXVI, 512; Zeitschr. Chem. Pharm. 1862, 639; Rép. chim. pure V, 16. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1132.

bisher auf Grund von Rammelsberg's (1), W. J. Taylor's (2) und Smith's (3) Analysen angenommen wurde, hat Rammelsberg (4) ein Schwefeleisen aus dem Meteoreisen von Sevier County, Tennessee, welches im Aussehen an Magnetkies erinnert und metallische Theile von magnetischem Nickeleisen enthält, chemisch untersucht und die Zusammensetzung desselben von der Art gefunden, daſs, wenn man die gefundenen 1,5 bis 1,9 pC. Nickel zum Eisengehalt addirt, die Schwefelungsstufe dem Einfachschwefeleisen entspricht. Rammelsberg hält jedoch diese Seine Untersuchungen noch nicht für entscheidend, da das fragliche Schwefeleisen, im Wasserstoffstrom erhitzt, 1,2 pC., beim Auflösen in Salzsäure 1,44 pC. freien Schwefel abgiebt und sich, wenn auch unter viel geringerer Schwefelabgabe, ähnlich wie Magnetkies verhält.

Vermeintliche Meteoriten.

E. H. v. Baumhauer und F. Seelheim (5) haben einen für einen Meteoriten gehaltenen, am 8. Juli 1853 während eines Hagelunwetters auf dem Hofraume der Pastorei zu Sct. Michelsgestel in Nord-Brabant unter blitzartigen Erscheinungen gefallen sein sollenden Stein analysirt. Dieser war mürbe und mit einer fettglänzenden kohlenartigen Substanz durchmengt. Es wurde gefunden :

X *)	CaO, CO_2	Sand	CaO **)	MgO	$Al_2O_3+Fe_2O_3$	SiO_3 †)	HO	Y ††)	Cl
54,76	25,35	12,13	0,91	0,32	2,01	3,85	0,67	Spur	

*) Verbrennliche Stoffe, Kohle. — **) an SiO_3 gebunden. — †) lösliche. — ††) Alkalien.

Demnach ist dieser vermeintliche Meteorit ein Stück wahrscheinlich durch einen Blitz vom Hause geschlagenen Mörtels, welcher in jenen Gegenden aus Kalk, Sand und Steinkohlenklein bereitet wird.

Nach Cl. Mulder (6) ist der als Meteorit von Wedde (Provinz Groningen) aufbewahrte Stein (7) (vom 8. Juli

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1304 : Meteoreisen von Seeläsgen. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1856, 918 : Meteoreisen von Xiquipilco. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 1024 : Meteoreisen von Tazewell-County in Tennessee. — (4) Berl. Acad. Ber. 1862, 689; vgl. auch diesen Jahresber. S. 194 u. 195. — (5) Pogg. Ann. CXVI, 189; Chem. Centr. 1862, 864. — (6) Pogg. Ann. CXVI, 190. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1122.

Vermeintliche Meteoriten. 1852) nicht meteorischen Ursprungs. Ebenso ein angeblicher Meteorit von Harlingen (Provinz Friesland) gefunden am 21. December 1821.

Bezüglich eines in Pogg. Ann. 1830 als zweifelhaft angegebenen, 80 Pfund schweren, im Jahre 1826 (19. Mai) auf dem Serbinoff'schen Grundstück bei Pawlograd (Gouv. Jekaterinoslaw) gefallen sein sollenden Meteoriten giebt Haidinger (1) Nachricht.

P. A. Kesselmeyer (2) bemerkt, dafs der angebliche Meteoritenfall von Lons-le-Saunier (Dép. du Jura) vom 28. März 1837, gleich dem von Mannheim (April 1853) und Charley Rectory bei Lancaster (3) (1. August 1861), als müfsige Erfindungen aus den Meteoritenverzeichnissen zu streichen seien.

(1) Instit. 1863, 37. — (2) Pogg. Ann. CXVII, 526. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1133.



Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
Anw.	"	Anwendung.	Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
Ausd.	"	Ausdehnung durch die Wärme.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Best.	"	Bestimmung.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Bild.	"	Bildung.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Const.	"	Constitution.	Transps.	"	Transpirationszeit.
Darst.	"	Darstellung.	Umwandl.	"	Umwandlung.
dialyt. Unters.	"	dialytische Untersuchung.	Unters.	"	Untersuchung.
Eigensch.	"	Eigenschaften.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Einw.	"	Einwirkung.	Verb.	"	Verbindung.
Erk.	"	Erkennung.	Verh.	"	Verhalten.
Krystallf.	"	Krystallform	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zus.	"	Zusammensetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.			

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die einzeln aufgezählten Salze stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.
